

# Synthese und Charakterisierung neuer zwitterionischer stationärer Phasen unterschiedlicher Ladungsarchitektur zur Untersuchung des ZIC-Retentionsmechanismus

---

Dissertationsschrift

zur Erlangung des Grades eines  
Doktor der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

des Fachbereichs Chemie  
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

**M. Sc. Dorothee Nehles geb. Schmidt**

aus Schwalmstadt-Ziegenhain

Marburg 2021



Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum vom 12.10.2015 bis zum 31.10.2019 unter Leitung von Prof. Dr. Andreas Seubert am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg (Hochschulkennziffer 1180) angefertigt.

Als Dissertation eingereicht am:	04.02.2021
Erstgutachter:	Prof. Dr. Andreas Seubert
Zweitgutachter:	Prof. Dr. Ulrich Koert
Tag der mündlichen Prüfung:	26.03.2021



## Danksagung

Herrn Prof. Dr. Andreas Seubert danke ich für die Überlassung des interessanten Themas, die Möglichkeit des selbstständigen Arbeitens, die Bereitstellung des Arbeitsplatzes sowie die gute und stets freundliche Unterstützung.

Herrn Prof. Dr. Ulrich Koert danke ich vielmals für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

Ein besonderer Dank gilt den Serviceabteilungen des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg. Für ihre zuverlässige Arbeit danke ich den Abteilungen für NMR-Spektroskopie, Kristallanalyse sowie Massenspektroskopie und Elementanalytik. Insbesondere möchte ich mich bei Frau Heike Mallinger und Herrn Dr. Sergei Ivlev für die gute Zusammenarbeit bedanken.

Dem gesamten Arbeitskreis Seubert danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre, die fachlichen Diskussionen sowie Gespräche und insbesondere die auflockernden Momente. Dabei danke ich besonders Lea Bohra, Friedrich Bönisch, Achim Kaltz und Jonathan Tripp, sowie Kathrin Jähme und Christian Winter für die gute Stimmung und gegenseitige Unterstützung. Rüdiger Penzel danke ich weiterhin für die gute technische Unterstützung und stets bereitwillige Hilfe.

Lea Bohra möchte ich für die Her- und Bereitsstellung der verwendeten Trägermaterialien danken sowie für das Korrekturlesen dieser Arbeit. Meinen Forschungspraktikanten Christin Mellen, Kathrin Jähme, Dennis Rüther und Regina Busch danke ich für ihre Zuarbeit.

Abschließend möchte ich meinen Freunden, meiner Familie und meinem Mann Steffen für die Rücksicht und Unterstützung in jeglicher erdenklichen Art danken.



## Kurzzusammenfassung

Dorothee Nehles

### **Synthese und Charakterisierung neuer zwitterionischer stationärer Phasen unterschiedlicher Ladungsarchitektur zur Untersuchung des Retentionsmechanismus**

Schlüsselworte: ZIC, HILIC, radikalische Polymerisation, Ionenaustausch, Retentionsmechanismus, Kapazität, Ladungsanordnung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit dem Einfluss der Ladungsarchitektur auf den ZIC-Retentionsmechanismus. Die Synthese der untersuchten Materialien erfolgte über eine kupferbasierte Funktionalisierungsmethode angelehnt an ein ATRP-Schema. Durch Modifikation der Synthesevorschrift hinsichtlich der verwendeten Katalysatorsysteme, Makroinitiatoren und Reaktionsbedingungen konnten sowohl Ionenaustauscher als auch hochkapazitive zwitterionische Austauschermaterialien auf Basis der Trägermaterialien DVB/EVB und Methacrylat dargestellt werden. Die Ladungsanordnung wurde durch die Struktur der eingesetzten Monomere festgelegt. Neben der Optimierung bestehender Vorschriften zur Darstellung sulfobetainbasierter Monomere wurden in diesem Kontext neue sulfobetainbasierte Monomere inverser Ladungsanordnung synthetisiert.

Der Einfluss der Ladungsanordnung auf den Anteil an Ionenaustausch am ZIC-Retentionsmechanismus wurde mittels Variation der Elutionenkonzentration untersucht. Als Analyten wurden UV-aktive Anionen sowie Kationen der Erdalkali- und Alkalielemente verwendet. Weiterhin wurde der Einfluss des Trägermaterials und der Kapazität auf das Austauschverhalten analysiert. Die Anwendung der zwitterionischen Phasen zur Trennung organischer Analyten unter ZIC-HILIC-Bedingungen unter Verwendung einer LC-ESI-MS-Kopplung wurde geprüft. Die Detektion der Anionen erfolgte mittels Bestimmung einerseits der Leitfähigkeit und andererseits der Absorption im UV/VIS-Bereich. Im Zusammenhang der Detektion der anorganischen Kationen wurde eine LC-ICP-MS-Kopplung genutzt.

Im Zusammenhang mit der Ladungsanordnung konnte keine Präferenz hinsichtlich Anionen- oder Kationenaustausch festgestellt werden. Größere Abstände der Ladungen und deren chemische Umgebung begünstigen hingegen Ionenaustausch.





## Abstract

Dorothee Nehles

### **Investigation of the influence of charge architecture on the ZIC-retention mechanism - synthesis and characterisation of new zwitterionic stationary phases**

Key words: ZIC, HILIC, radical polymerisation, ion exchange, retention mechanism, capacity, charge architecture

This work focuses on the influence of charge architecture on the ZIC-retention mechanism. The synthesis of the stationary phases investigated was carried out using a method based on ATRP. Through modification of the synthetic prescription concerning catalytic systems, macroinitiators and reaction conditions ion exchangers as well as zwitterionic exchangers of high capacity were created on basis of DVB/EVB and methacrylat polymers. The arrangement of the charges was preset through the structure of the monomers used. The synthesis of known sulfobetaines has been optimised and new sulfobetains of inverted charge structure were prepared.

The influence of the charge architecture on the amount of ion exchange within the ZIC retention mechanism was investigated via variation of the elution concentration. UV-active anions and cations of earthalkaline and alkaline elements were used as substrats. Furthermore the influence of the base material as well as the capacity has been analyzed through variations of both. The application of the materials synthesized to separate organic substrates under ZIC-HILIC-conditions using a LC-ESI-MS has been tested. The detection of anions was carried out through determination of conductivity and of UV/VIS absorbance. For anorganic cations LC-ICP-MS was used.

Based on the arrangement of charges neither anion nor cation exchange occurred preferentially. Increasing charge distances and the chemical surrounding of the charge carrying functionalities seem to further ion exchange.



# Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Aufgabenstellung.....	1
2. Chromatographische Grundlagen.....	5
2.1. Kenngrößen der Chromatographie .....	7
2.1.1. Theorie der Böden .....	10
2.1.2. Bandenverbreiternde Effekte .....	12
2.2. Ionenchromatographie.....	14
2.2.1. Ionenaustauschchromatographie.....	14
2.2.2. Ionenpaarchromatographie .....	17
2.2.3. Ionenausschlusschromatographie .....	18
2.2.4. Retentionsmodell .....	19
2.3. Zwitterionische Ionenchromatographie.....	21
2.3.1. Zwitterionen.....	21
2.3.2. Zwitterionische Polymere .....	21
2.3.3. Darstellung zwitterionischer stationärer Phasen.....	23
2.3.4. ZIC-Retentionsmechanismus.....	24
2.4. Hydrophile Interaktionschromatographie.....	32
2.4.1. Retentionsmechanismus.....	32
2.4.2. Kommerzielle zwitterionische Säulen für die HILIC .....	34
3. Radikalische Atomtransferpolymerisation.....	37
3.1. Reaktionsmechanismus .....	37
3.2. Anwendungsbereiche der ATRP .....	42
4. Anwendung der ATRP zur Funktionalisierung stationärer Phasen .....	44
4.1. Elementanalytik.....	48
4.2. Katalysatorsystem .....	55
4.2.1. Variation des Liganden.....	55
4.2.2. Bestimmung des Kupfergehalts .....	62
4.3. Einfluss des Trägermaterials auf die Synthese .....	63
4.3.1. Initiatoren.....	63
4.3.2. Weitere Funktionalität des Grundpolymers.....	68
4.4. Reaktionskontrolle.....	75
4.4.1. Einfluss der Temperatur.....	75

4.4.2. Einfluss des Halogenidgehalts des Reaktionsmediums .....	77
4.4.3. Umsatz .....	80
4.5. Anpassung der Reaktionsführung .....	83
4.6. Anwendung zur Synthese klassischer Ionenaustauscher .....	86
5. Darstellung zwitterionischer Phasen .....	89
5.1. Synthese zwitterionischer Monomere .....	89
5.2. Untersuchte zwitterionische Phasen .....	93
6. Charakterisierung der zwitterionischen Phasen .....	95
6.1. ZIC-Bedingungen .....	95
6.1.1. Einfluss der Kapazität .....	95
6.1.2. Einfluss des Trägermaterials .....	99
6.1.3. Variation der Eluentkonzentration .....	103
6.1.3.1. Anionen .....	104
6.1.3.2. Kationen .....	117
6.1.4. Einfluss der Ladungsanordnung .....	127
6.1.6. Einordnung der Ergebnisse in den Kontext des ZIC-Retentionsmechanismus .....	133
6.2. ZIC-HILIC-Bedingungen .....	135
7. Zusammenfassung und Ausblick .....	138
8. Experimenteller Teil .....	141
8.1. Verwendete Chemikalien .....	141
8.2. Gerätespezifikationen .....	144
8.3. Monomersynthesen .....	146
8.3.1. Allgemeine Anmerkungen .....	146
8.3.1.1. Dünnschichtchromatographie .....	146
8.3.1.2. Flashchromatographie .....	146
8.3.1.3. Kernresonanzspektroskopie .....	146
8.3.1.4. Massenspektroskopie .....	147
8.3.1.5. Elementanalytik .....	147
8.3.1.6. Kristallstrukturbestimmung .....	147
8.3.2. Darstellung von 4-Vinylbenzyltrimethylammoniumpropansulfonat .....	149
8.3.3. Darstellung von 4-Vinylbenzyltrimethylammoniumbutansulfonat .....	151
8.3.4. Darstellung von 1-Sulfonsäure-4-(trimethylammonium)-1-(4-vinylbenzyl)- propan .....	152

8.3.5. Darstellung von 1-Sulfonsäure-5-(trimethylammonium)-1-(4-vinylbenzyl)- butan .....	156
8.4. Verwendete Trägermaterialien .....	161
8.5. Bestimmung des Initiatorgehalts .....	164
8.5.1. Chloridbestimmung .....	164
8.5.2. Bromidbestimmung .....	164
8.6. Bestimmung der Doppelbindungsmenge .....	165
8.7. Herstellung der Austauschermaterialien .....	166
8.7.1. Modifikationen des Trägermaterials.....	167
8.7.2. Funktionalisierungen .....	170
8.7.3. Variationen der Vorschrift.....	174
8.7.4. Nomenklatur der untersuchten Materialien .....	175
8.7.5. Nebenreaktionsanalyse .....	176
8.8. Packen der Trennsäulen.....	177
8.9. Ansetzen der Lösungen und Auswertung der Daten .....	178
9. Literaturverzeichnis .....	179



## Abkürzungsverzeichnis

2A5H	2-Amino-5hydroxybenzoesäure
Abb.	Abbildung
Ac	Acetat
ACN	Acetonitril
ATR	<i>attenuated total reflection</i>
ATRA	atomtransfer radical addition
ATRP	atomtransfer radical polymerisation
BIEM	2-(2-Bromisobutanoxy)-ethylmethacrylat
BiPy	2,2'-Bipyridin
BPEM	2-(2-Brompropanoxy)-ethylmethacrylat
CHAPS	3-[(3-Cholamidopropyl)-dimethylammonium]-1-propansulfonat
d	Tag(e)
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DEE	Diethylether
DEMA	Diethanolmethylammonium
DVB	Divinylbenzol
ECHA	<i>European Chemical Agency</i>
EDL	<i>Electrical Double Layer</i>
ESI	Electrospray-Ionisation
et al.	und andere
EVb	Ethylvinylbenzol
FTIR	Fourier Transformation Infrarot
GC	Gaschromatographie
GDMA	Diethylenglycoldimethacrylat
h	Stunde(n)
H.E.T.P.	Höhenäquivalent zu einem theoretischen Boden
HILIC	hydrophile Interaktionschromatographie
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie
HR	Hochauflösend
IC	Ionen(austausch)chromatographie

ICP	induktiv gekoppeltes Plasma
IEC	Ionenaustauschchromatographie
ILE	Isoleucin
IR	Infrarot
Kap.	Kapitel
LC	Flüssigchromatographie
LRP	lebende radikalische Polymerisation
LYS	Lysin
LTQ-FT	Massenspektrometer mit linearer Ionenfalle und Fourier Transformation
mCPBA	meta-Chlorbenzoesäure
MET	Methionin
Me <sub>6</sub> TREN	Tris[2-(dimethylamino)ethyl]amin
MS	Massenspektrometrie
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NMR	Kernspinresonanz
NP	Nomalphase
ODS	Octadecylsilan
p. a.	analysenrein
PEEK	Polyetheretherketon
Pen	Pentan
PMDETA	<i>N,N,N',N'',N'''</i> -Pentamethyldiethylentriamin
PS	Polystyrol
RDRP	Radikalpolymerisation mit reversibler Deaktivierung
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RP	Umkehrphase
ROMP	ringöffnende Metathesepolymerisation
RT	Raumtemperatur
s.	siehe
SB	Sulfobetain
THF	Tetrahydrofuran
THR	Threonin
TPMA	Tris(2-pyridylmethyl)amin



TRY	Tryptophan
UV/VIS	Elektromagnetische Wellen des ultravioletten und sichtbaren Lichts
Vak	Vakuum
VB	Vinylbenzyl
VBC	<i>p</i> -Vinylbenzylchlorid
ZIC	Zwitterionische Ionenchromatographie
ZIC-HILIC	hydrophile Interaktionschromatographie unter Verwendung zwitterionsicher stationärer Phasen





### 1. Einleitung und Aufgabenstellung

Die Bestimmung und Quantifizierung von Substanzen spielt in der heutigen Zeit der Normen und Grenzwerte eine große Rolle, da der Mensch mehr denn je in die Umwelt eingreift. Neben dem CO<sub>2</sub>-Ausstoß<sup>[1]</sup> und dem Einfluss von Pestiziden auf Insekten<sup>[2]</sup> steht die Erhaltung der Wasserqualität im Fokus der Öffentlichkeit. So bewirkte die erste erfolgreiche europäische Bürgerinitiative *right2water*, dass die europäische Kommission ihren Vorschlag für eine Neufassung der Trinkwasserrichtlinie 2018 annahm.<sup>[3]</sup> Kern des neuen Richtlinien textes, der sich derzeit noch in Bearbeitung befindet, ist die Erweiterung um eine Beobachtungsliste hinsichtlich Umwelthormonen, Arzneimitteln und Mikroplastik in Trinkwasser.<sup>[3]</sup>

Vor der Identifizierung und Quantifizierung gelöster Substanzen steht meist die Trennung eben dieser. Insbesondere die Flüssigchromatographie (*engl. liquid chromatography*, LC) ist neben der Gaschromatographie (*engl. gas chromatography*, GC) eine der gebräuchlichsten analytischen Methoden zur Bestimmung organischer Substanzen in Wässern.<sup>[4,5]</sup> Die Analyse von Pharmazeutika und deren Metaboliten in der Umwelt stellt eine große Herausforderung dar.<sup>[4,6]</sup> Neben komplexer Matrices stellt die Identifikation der Stoffe, die durch biologischen Abbau sowie Transformationen wie Hydrolyse oder Photolyse entstehen, ein Problem dar.<sup>[4]</sup>

Die Kenntnis der zu trennenden Substanzen und der zugrundeliegenden Retentionsmechanismen, bildet die Basis für eine effiziente und ressourcenschonende Lösung von Trennproblemen. Die chromatographischen Trenntechniken werden meist über die stationäre und die mobile Phase oder das vorherrschende Trennprinzip definiert. So werden der LC klassischerweise die Normalphasen- (*engl. normal phase*, NP), Umkehrphasen- (*engl. reversed phase*, RP) und Ionenaustauschchromatographie (*engl. ion exchange chromatography*, IEC) sowie die hydrophile Interaktionschromatographie (*engl. hydrophilic-interaction liquid chromatography*, HILIC) zugeordnet.<sup>[7]</sup> Während weitestgehend Einigkeit über die Trennprinzipien dieser Techniken besteht<sup>[8,9]</sup>, ist der Retentionsmechanismus der ebenso der LC zuzuordnenden zwitterionischen Ionenchromatographie (ZIC) bis heute nicht eindeutig geklärt.<sup>[10–13]</sup>

Die ZIC kann einerseits aufgrund der ladungstragenden Funktionalitäten der verwendeten stationären Phasen als Spezialfall der Ionenchromatographie angesehen werden, welche

ebenfalls ladungstragende stationäre Phasen zur Trennung verwendet (vgl. Kap. 2.2.). Andererseits finden zwitterionische Phasen aufgrund ihrer hydrophilen Eigenschaften vor allem in der HILIC Anwendung und können folglich ebenso der ZIC-HILIC zugeordnet werden. Die HILIC stellt mit der Verwendung hydrophiler stationärer und hydrophober mobiler Phasen den Gegenpart zur RP-LC dar und ähnelt gleichzeitig der NP-LC, während die HILIC gegenüber dieser den Vorteil aufweist mittels wässriger Eluenten auch polare Analyten lösen zu können.<sup>[14]</sup> Eine große Bandbreite polarer organischer Substanzen kann so mittels HILIC getrennt werden, was die wachsende Beliebtheit dieser Methode innerhalb der letzten zwei Jahrzehnte begründet. Neben der Verteilung zwischen der auf der stationären Phase quasi immobilisierten Wasserschicht und der hydrophoben mobilen Phase spielen auch elektrostatische Wechselwirkungen eine Rolle innerhalb des HILIC-Retentionsmechanismus, insbesondere unter Verwendung ladungstragender stationärer Phasen und geladener Analyten.<sup>[15]</sup> Ein besseres Verständnis des ZIC-Retentionsmechanismus ist somit auch für die ZIC-HILIC relevant.

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese zwitterionischer stationärer Phasen unterschiedlicher Ladungsarchitektur, um diese auf ihr Trennverhalten zu untersuchen. Die bisher publizierten Modelle des ZIC-Retentionsmechanismus basieren einerseits auf sulfobetain-beschichteten und andererseits auf phosphocholinbeschichteten C<sub>18</sub>-Säulen.<sup>[10,16]</sup> Diese beiden Varianten stehen für die unterschiedlichen Ladungsanordnungen. Im Falle des Sulfobetains handelt es sich von der stationären Phase aus betrachtet um eine außenliegende negative und eine innenliegende positive Ladung, während das Phosphocholin eine innenliegende negative Ladung und eine positive außenliegende Ladung aufweist. Die positive Ladung wird hier in beiden Fällen von einer Ammoniumfunktion getragen, jedoch trägt im Falle des Sulfobetains die Sulfonsäure die negative Ladung und im Falle des Phosphocholins die Phosphorsäurefunktion. Um sicherzustellen, dass die unterschiedlichen Retentionseigenschaften den Ladungsanordnungen und nicht den unterschiedlichen Funktionalitäten zuzuschreiben sind, wurden Austauschermaterialien unterschiedlicher Ladungsanordnung auf Basis von Ammonium- und Sulfonsäurefunktionalitäten synthetisiert.

L. SONNENSCHNITT synthetisierte im Rahmen seiner Dissertation eine Reihe von Sulfobetain austauschern auf Basis von Monomeren mit Ladungsabständen von ein bis fünf Methylengruppen. Mittels Pfropfpolymerisation der Precursor wurden vergleichbare

Austauschermaterialien unterschiedlichen Ladungsabstands mit Kapazitäten von  $200 \frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$  synthetisiert und untersucht. Die resultierenden Säulen wiesen nur geringe Anionenaustauschkapazitäten auf, weshalb eine Steigerung der Kapazität als wünschenswert erachtet wurde.<sup>[17]</sup> Dies versuchte A. TEIZ im Rahmen ihrer Forschungsarbeit mittels auf radikalischer Atomtransferpolymerisation (*engl. atomtransfer radical polymerization, ATRP*) basierenden Funktionalisierungen zu realisieren.<sup>[18,19]</sup> Der Ansatz einer kupferkatalytischen Funktionalisierungsmethode wurde in der vorliegenden Arbeit fortgeführt, um hochkapazitive Austauschermaterialien zu synthetisieren und den Einfluss der Kapazitätssteigerung zu untersuchen.

Inbesondere um die Auswirkungen einer bestimmten Funktionalisierung auf das Trennverhalten zuordnen zu können, muss sichergestellt werden, dass keine ungewünschten Nebenreaktionen oder weitere Modifikationen des Trägermaterials, welche die Vergleichbarkeit der stationären Phasen einschränken, auftreten. Zur Verifizierung der Funktionalisierungsmethode sind einerseits der Verbleib und der Einfluss des Katalysatorsystems von Interesse. Weiterhin sollen Untersuchungen des Umsatzes, des Einflusses der Reaktionstemperatur und der Zusammensetzung des Reaktionsmediums einen Vergleich mit der kontrollierten ATRP ermöglichen und Aufschluss über den Reaktionsmechanismus erbringen. Auf Basis dieser Erkenntnisse kann des Weiteren eine Optimierung der Reaktionsführung hinsichtlich der gewünschten hochkapazitiven, zwitterionischen Austauschermaterialien erfolgen.

Die kovalente Funktionalisierung der stationären Phasen zur Analyse eines Retentionsmechanismus bietet den Vorteil gegenüber beschichteten Phasen, dass die Einstellung eines Adsorptionsgleichgewichts und die Konkurrenz der zwitterionischen Reagenzien mit den Analyten und Eluentbestandteilen innerhalb der mobilen Phase außer Acht gelassen werden können. Die Ladungsanordnung wurde zunächst innerhalb von Monomeren realisiert und anschließend auf das Trägermaterial aufgebracht. Die Darstellung der Sulfbobetaine direkt auf dem Trägermaterial ist zwar möglich, jedoch besteht hier zusätzlich die Möglichkeit der unbeabsichtigten Darstellung von Anionen- und Kationenaustauscherfunktionen, welche aufgrund eingeschränkter Festkörperanalysenmethoden nicht quantifiziert werden können und die Analyse der zwitterionischen Retention massiv stören. Diese Störung basiert auf der stärkeren Wechselwirkung der kationischen Austauscher mit den anionischen Analyten im

Vergleich zu zwitterionischen Austauschern gleicher Kapazität.<sup>[17,20]</sup> Eine gleichermaßen große Störung durch die Bildung eines anionischen Austauschers ist denkbar und wird daher ebenfalls Teil dieser Untersuchungen sein.

In Anlehnung an die Monomersynthesen von L. SONNENSCHNEIDMANN sollten sowohl SB3- und SB4-Monomere dargestellt werden, als auch Monomere mit inverser Ladungsanordnung (s. Abb. 48, Kap. 5). Mittels dieser Monomere wurde ein Set zwitterionischer stationärer Phasen synthetisiert, um den Einfluss der Ladungsanordnung auf das Retentionsverhalten zu untersuchen. Durch die Variation der Eluentenionenkonzentration bei ansonsten isokratischen Bedingungen können Rückschlüsse auf das Ionenaustauschverhalten der stationären Phasen gezogen werden. Um einen Vergleich zu klassischen Anionen- und Kationenaustauschern ziehen zu können, wurden solche auf dieselbe Weise wie die zwitterionischen Materialien synthetisiert und untersucht. Weiterhin wurde das Set um ein Mischmaterial aus anionischen und kationischen Austauschern ergänzt.

L. SONNENSCHNEIDMANN nutzte das von ihm synthetisierte Set von Sulfobetainphasen unterschiedlichen Ladungsabstands, um dessen Einfluss auf die Retention von Anionen und Aminosäuren unter ZIC-Bedingungen zu untersuchen.<sup>[17,21,22]</sup> Seine Arbeit wurde im Arbeitskreis SEUBERT durch A. RASHEED fortgesetzt. Fokus dieser Arbeit war die Trennung von Pharmazeutika unter Verwendung von Sulfobetainphasen und der Einfluss der Kapazität auf die Anionentrennung.<sup>[13,23]</sup> Die Kapazitätsvariation erfolgte hier in einem Bereich von 100 bis 280  $\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$  mittels Pfropfpolymerisation.<sup>[13]</sup> Aus beiden Arbeiten lassen sich Beiträge zum Verständnis des Retentionsmechanismus ableiten. L. SONNENSCHNEIDMANN fand keinen Hinweis auf die Ausbildung binärer elektrischer Doppelschichten, jedoch Belege für die Theorie der DONNAN-Membran.<sup>[17]</sup> A. RASHEED fand Anzeichen für Kationenaustauschverhalten unter Verwendung von Sulfobetainphasen jedoch unter ZIC-HILIC-Bedingungen.<sup>[23]</sup> Die Untersuchung hochkapazitiver Sulfobetainphasen unterschiedlicher Ladungsanordnung relativ zu dem verwendeten Trägermaterial bietet die Möglichkeit neuer Erkenntnisse im Hinblick auf den Retentionsmechanismus der ZIC.

### 2. Chromatographische Grundlagen

Die ersten dokumentierten Experimente, die der Chromatographie zuzuordnen sind, wurden in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts von C. F. SCHÖNBEIN in Form von Papierchromatographie durchgeführt.<sup>[24]</sup> L. REED erwähnte 1893 in einer seiner Veröffentlichungen die erste erfolgreiche Nutzung poröser Materialien, welche in Röhren gefüllt wurden, zur Trennung der Substanzpaare Kaliumchromat und Eosin sowie Eisenchlorid und Kupfersulfat.<sup>[24]</sup> Der Begriff Chromatographie geht auf die Adsorptionsversuche von M. TSWETT aus dem Anfang des 20. Jahrhunderts zur Trennung von Chlorophyllen mittels säulenchromatographischer Apparaturen zurück.<sup>[25]</sup> Aufgrund der unterschiedlich farbigen Banden wurde der Name der neuen Trenntechnik aus den griechischen Begriffen für Farbe (*griech. chroma*) und schreiben (*griech. graphein*) zusammengesetzt.<sup>[25]</sup>

Die Chromatographie ist eine chemisch-physikalische Trennmethode, die auf unterschiedlichen Affinitäten der zu trennenden Komponenten gegenüber einer stationären und einer mobilen, sich in einer definierten Richtung bewegend Phase beruht.<sup>[7]</sup> Neben individuellen Charakteristika wie Größe, Lösungsverhalten und biologischer, spezifischer Affinität bestimmen eine Reihe von Wechselwirkungen das Retentionsverhalten eines Analyten.<sup>[7]</sup> Zu diesen Wechselwirkungen zählen ionische Bindungen und Wasserstoffbrückenbindungen, VAN-DER-WAALS Kräfte, hydrophobe sowie Donor-Akzeptor-, Dipol-Ion- und diverse Dipol-Dipol-Wechselwirkungen.<sup>[14,26]</sup> Während die ionischen Bindungen die stärksten Wechselwirkungen in dieser Aufzählung darstellen, zählen die hydrophoben Wechselwirkungen und VAN-DER-WAALS Kräfte zu den schwachen Wechselwirkungen.<sup>[26]</sup>

In Bezug auf die Flüssigchromatographie wurde Ende der 1960er Jahre durch die Weiterentwicklung der apparativen Aufbauten ein großer Fortschritt erzielt.<sup>[27]</sup> Zwar lieferte die LC in Hinblick auf die Selektivität gute Ergebnisse; sie galt jedoch bis zu diesem Zeitpunkt als langsam und ineffizient im Vergleich zu der Gaschromatographie.<sup>[27–29]</sup> Der neue Aufbau der LC-Apparaturen erlaubte den Einsatz kleiner Partikel mit Durchmessern von weniger als 10 µm, woraus eine Steigerung der Effizienz und eine Verkürzung der Messzeit resultierten.<sup>[27]</sup> Diese modernisierte LC-Technik wird als Hochleistungsflüssigchromatographie (*engl. high performance liquid*



*chromatographie*, HPLC) bezeichnet.<sup>[7]</sup> In Abbildung 1 ist ein schematischer Aufbau einer HPLC-Anlage dargestellt.

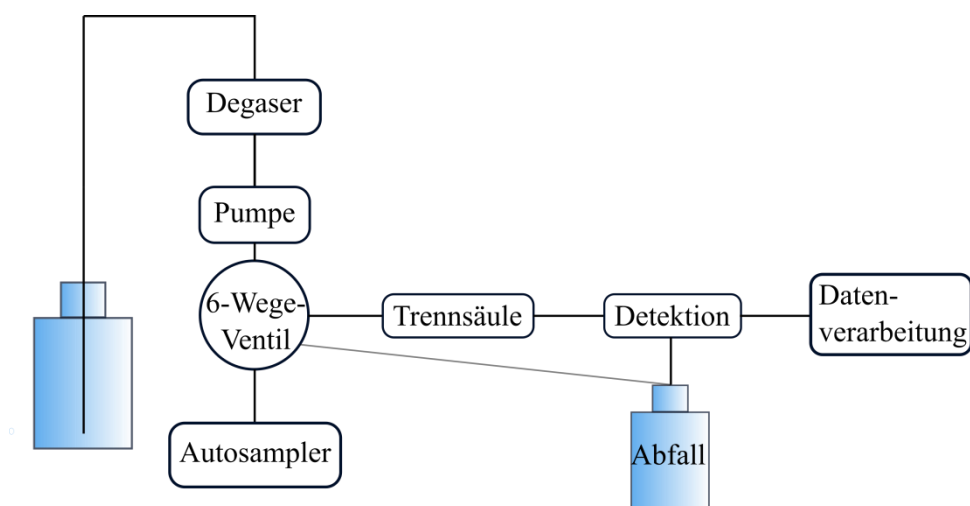


Abbildung 1: Schematischer Aufbau einer HPLC-Anlage.

Der Eluent wird mittels einer Pumpe durch das System befördert. Zunächst passiert der Eluent den Degaser, der in dem Eluenten gelöste Gase entfernt. Nach der Pumpe befindet sich im Falle diskontinuierlich fördernder Pumpen meist ein Pulsationsdämpfer, der für eine gleichbleibende Fördergeschwindigkeit und –menge sorgt. Über das 6-Wege-Ventil besteht die Möglichkeit, ohne signifikante Systemstörungen Probenlösungen einzubringen, welche über den Autosampler oder auch manuelle Injektion in das Ventil eingebracht werden. Im Anschluss wird die Lösung über die Trennsäule zum Detektor geleitet. Die Detektion kann auf vielfältige Weise erfolgen, wie etwa mittels Massenspektrometrischer Methoden, Leitfähigkeit oder Absorption. Der Detektion ist letztlich die Datenverarbeitung anhängig.

## 2.1. Kenngrößen der Chromatographie

Um Trennleistungen zu quantifizieren und unterschiedliche Chromatogramme vergleichbar zu machen, existieren Kenngrößen, deren essentiellste in Abbildung 2 dargestellt sind und im Folgenden erläutert werden sollen. Die Auftragung eines Signals, das ein Analyt nach dem Durchlaufen eines chromatographischen Systems erzeugt, gegen das Volumen oder die Zeit wird als Chromatogramm bezeichnet.<sup>[7]</sup>

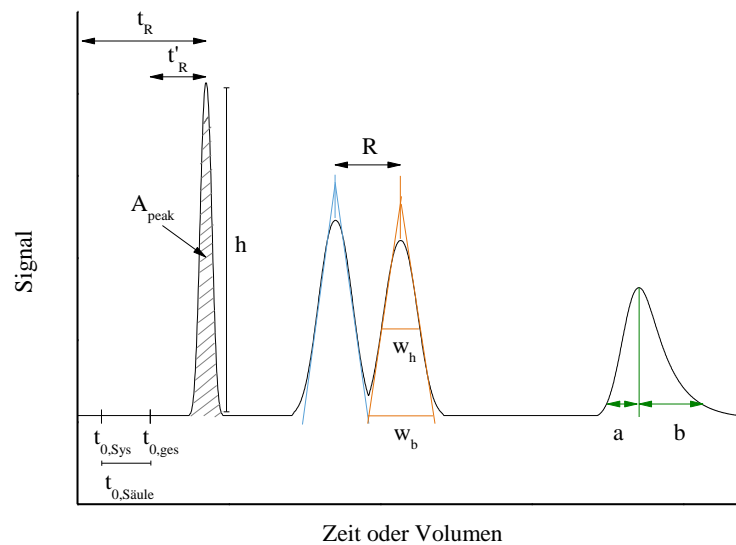


Abbildung 2: Chromatographische Kenngrößen.<sup>[30]</sup>

Die Zeit, die eine Komponente vom Injektor bis zur Aufzeichnung des Signalmaximums durch einen Detektor benötigt, wird als Bruttoretentionszeit  $t_R$  bezeichnet. Sie ist der Quotient aus dem Volumen  $V_R$ , das die Säule passiert, und der Flussrate der Säule bei konstanter Temperatur  $F_c$  (Gleichung 1).<sup>[7]</sup>

$$t_R = \frac{V_R}{F_c} \quad 1$$

Die Totzeit  $t_{0,ges}$  beschreibt die Elutionszeit einer Komponente, deren Konzentration in der stationären Phase vernachlässigbar klein im Vergleich zu ihrer Konzentration in der mobilen Phase ist. Sie entspricht somit der Retentionszeit einer nicht retardierten

Komponente. Die Totzeit setzt sich aus der Systemtotzeit  $t_{0,sys}$  und der Säulentotzeit  $t_{0,säule}$  zusammen (s. Gleichung 2). Die Säulentotzeit entspricht dem Anteil der Totzeit, der auf den Säulendurchtritt entfällt, während die Systemtotzeit sich auf die Zeit bezieht, die für die Überwindung der Wege zwischen Injektor und Detektor ohne Säulendurchtritt benötigt wird.<sup>[7]</sup>

$$t_{0,ges} = t_{0,sys} + t_{0,säule} \quad 2$$

Während die Systemtotzeit durch Injektion eines beliebigen detektierbaren Analyten bestimmt werden kann, gestaltet sich die Bestimmung der Säulentotzeit und somit der Gesamttotzeit schwieriger. Sofern bekannt, kann ein detektierbarer Analyt genutzt werden, der weder retardiert noch ausgeschlossen wird, um diese Totzeiten zu bestimmen. Insbesondere wenn mehr als ein Trennprinzip vorherrscht, sind solche Analyten jedoch schwer zu finden. Alternativ kann über sogenannte Lösungsmittel- oder Systemsignale, welche keiner Komponente des chromatographischen Systems zugeordnet werden können, die Totzeit bestimmt werden, da diese häufig zur selben Zeit auftreten.<sup>[31]</sup>

Durch die Subtraktion der Totzeit von der Bruttoretentionszeit wird die Nettoretentionszeit  $t'_R$  erhalten (s. Gleichung 3).<sup>[7]</sup>

$$t'_R = t_R - t_{0,ges} \quad 3$$

Der Retentionsfaktor  $k'$  beschreibt das Aufenthaltsverhältnis einer Probenkomponente zwischen stationärer und mobiler Phase. Dieser Faktor kann über die Nettoretentionszeit und die Säulentotzeit berechnet werden (s. Gleichung 4).<sup>[7]</sup>

$$k' = \frac{t'_R}{t_{0,säule}} \quad 4$$

Die Trennbarkeit zweier Komponenten kann mittels des Trennungsfaktors  $\alpha$  ausgedrückt werden, welcher sich aus dem Quotienten der Retentionsfaktoren der untersuchten Komponenten ergibt (s. Gleichung 5).<sup>[7]</sup>

$$\alpha = \frac{k'_2}{k'_1} \quad 5$$

Die Auflösung  $R$  stellt ein Maß für die Effizienz einer Trennung dar und bietet gegenüber dem Trennungsfaktor den Vorteil, dass auch die Peakbreite in die Berechnung miteinfließt. Die Auflösung kann aus den Nettoretentionszeiten und Basispeakbreiten  $w_b$  der Komponenten berechnet werden (s. Gleichung 6).<sup>[7]</sup>

$$R = (t_{R2} - t_{R1}) \cdot \frac{2}{w_{b1} + w_{b2}} \quad 6$$

Im Kontext der Peakbreiten ist die Betrachtung der Peaksymmetrie ebenfalls von Bedeutung. Diese kann über den Asymmetriefaktor  $A_s$  ausgedrückt werden, welcher aus dem Quotienten aus  $a$  und  $b$  berechnet wird (s. Gleichung 7), deren Werte anhand der Peakbreite auf 10 % der Peakhöhe bestimmt werden (s. Abb. 2). Nimmt der Asymmetriefaktor den Wert 1 an, ist der Peak GAUSSförmig.<sup>[7]</sup> Für kommerziell genutzte Säulen in der Chromatographie sind Asymmetriefaktoren im Bereich von 0,9-1,1 gewünscht.<sup>[9]</sup>

$$A_s = \frac{b}{a} \quad 7$$

### 2.1.1. Theorie der Böden

1941 übertrugen A. J. P. MARTIN und R. L. M. SYNGE die 1922 von W. A. PETERS in Bezug auf Glockenbodendestillationen eingeführte Bezeichnung der „(...) Höhe, welche einem theoretischen Boden entspricht (*engl. hight equivalent to one theoretical plate, H.E.T.P.*) (...)“ auf chromatographische Systeme.<sup>[32]</sup> Sie nahmen an, dass eine Trennung durch die unterschiedlichen Verteilungen der Substanzen zwischen zwei flüssigen Phasen auftritt und nicht durch Unterschiede des Adsorptionsverhaltens der Substanzen. Innerhalb eines theoretischen Bodens wird ein perfektes Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen angenommen. Weiterhin wird angenommen, dass gelöste Substanzen nicht zwischen den Böden diffundieren, sodass das Verteilungsgleichgewicht unabhängig von der Konzentration der untersuchten Spezies und der Anwesenheit anderer gelöster Substanzen, sowie deren Konzentration ist.<sup>[33]</sup> Die Bezeichnungen Bodenhöhe und -zahl werden noch heute zur Quantifizierung der Trennleistung einer chromatographischen Säule verwendet. Aus dem Quotienten der Säulenlänge  $L$  und der Anzahl der theoretischen Böden  $N$  ergibt sich die theoretische Bodenhöhe  $H$  (s. Gleichung 8).<sup>[7]</sup>

$$H = \frac{L}{N} \quad 8$$

Die theoretische Bodenzahl  $N$  lässt sich anhand eines Chromatogramms über Gleichung 9 entweder aus der Basispeakbreite  $w_b$ , der Halbwertspeakbreite  $w_h$  oder der Standardabweichung  $\sigma$ , sowie jeweils unter Miteinbeziehung der Bruttoretentionszeit berechnen. Diese Gleichung gilt für GAUSSförmige Signale.<sup>[7]</sup>

$$N = 16 \left( \frac{t_R}{w_b} \right)^2 = 5,545 \left( \frac{t_R}{w_h} \right)^2 = \left( \frac{t_R}{\sigma} \right)^2 \quad 9$$

$$N_{FD} = \frac{41,7 \left( \frac{t_R}{w_{0,1}} \right)^2}{\frac{b}{a} + 1,25} \quad 10$$

Für nicht GAUSSförmige Signale existieren alternative Berechnungsmethoden, welche die Asymmetrie der Signale berücksichtigen, da eine Anwendung der Formel 9 auf nicht symmetrische Peaks zu hohen Abweichungen führen kann (s. Gleichung 10).<sup>[34]</sup> Zur Berechnung der Trennstufenzahl  $N_{FD}$  nach J. P. FOLEY und J. G. DORSEY wird neben dem Asymmetriefaktor die Peakbreite auf 10 % der Peakhöhe  $w_{0,1}$  miteinbezogen.<sup>[34]</sup>

Moderne Software zur Auswertung von Chromatogrammen verwendet jedoch primär die in Gleichung 9 dargestellte Formel unter Verwendung der Halbwertsbreite  $w_h$ , da diese sowohl in japanischen als auch europäischen amtlichen Arzneihandbüchern Anwendung findet.<sup>[35]</sup>

### 2.1.2. Bandenverbreiternde Effekte

Eine Weiterentwicklung der Theorie der Böden lieferten VAN DEEMTER *et al.* 1956 unter Miteinbeziehung der Ratentheorie. Als Voraussetzungen gelten hier die nicht lineare Chromatographie und die lineare Isotherme. Somit ist die sogenannte VAN DEEMTER-Gleichung 11 wie die Theorie der Böden auf die Verteilungschromatographie anwendbar. VAN DEEMTER *et al.* liefern durch die Berücksichtigung der Longitudinaldiffusion und des Massentransfers eine Begründung für Bandenverbreiterungen. Zur Beschreibung der theoretischen Bodenhöhe in Abhängigkeit der Fließgeschwindigkeit  $u$  werden drei Terme verwendet, welche sich auf die *Eddy*-Diffusion (A), die Longitudinaldiffusion (B) und den Massentransfer (C) beziehen.<sup>[36]</sup>

$$H = A + \frac{B}{u} + C \cdot u \quad 11$$

Die *Eddy*-Diffusion ist auch als der Mehrwegeeffekt bekannt und schlägt sich im A-Term nieder (s. Gleichung 12). A ist abhängig von den Säulenkonstanten Partikeldurchmesser  $d_p$  und Gleichmäßigkeit der Packung, die mit dem Faktor  $\lambda$  beschrieben wird. Somit handelt es sich bei A um eine Konstante.<sup>[36]</sup>

$$A = 2\lambda \cdot d_p \quad 12$$

Der Term  $\frac{B}{u}$  beschreibt den Anteil der longitudinalen Diffusion an der Bandenverbreiterung und zeigt einen hyperbolischen Verlauf. Der Dividend B ist das Produkt aus dem Diffusionskoeffizienten  $D_m$  und dem Obstruktionsfaktor  $\gamma$ , der die gehinderte Diffusion durch die Säulenpackung beschreibt und einen Wert zwischen 0,5 und 1 annimmt (s. Gleichung 13).<sup>[36]</sup>

$$B = 2\gamma \cdot D_m \quad 13$$

Der  $C$ -Term berücksichtigt, dass Analytmoleküle je nach Position innerhalb einer Bande unterschiedlich stark durch die stationäre Phase retardiert werden. Aufgrund der Strömungs- und immobilisierten Flüssigkeitsschichten benötigen gelöste Substanzen Zeit, um vom Inneren der mobilen Phase zur Grenzschicht zu gelangen, an welcher der Stoffaustausch stattfindet. Die Diffusionskoeffizienten der Analyten in der mobilen und immobilen Phase sind in Gleichung 14 als  $D_m$  und  $D_s$  beschrieben. Des Weiteren gehen der Formfaktor der stationären Phase  $f$ , der Säulenkoeffizient  $\omega$ , der die Regelmäßigkeit der Packung beschreibt, sowie das Retentions- und Totvolumen  $V_e$  in die Gleichung mit ein. Die Dicke der stationären Phase wird mit dem Faktor  $d_f$  beschrieben.<sup>[36,37]</sup>

$$C = \frac{f \cdot \frac{V_R - V_e}{V_e} \cdot d_f^2}{D_s} + \frac{\omega \cdot d_p^2}{D_m} \quad 14$$

Die Summanden beziehen sich somit einerseits auf die Bandenverbreiterung durch die stationäre Phase und andererseits auf die Verbreiterung durch die mobile Phase. Es ergibt sich ein direkt proportionaler Zusammenhang zwischen Bodenhöhe und der Fließgeschwindigkeit in Bezug auf den Massentransfer. Aus der Addition der drei Terme ergibt sich die in Abbildung 3 dargestellte VAN-DEEMTER-Kurve. Das Minimum der Kurve kennzeichnet die optimale Fließgeschwindigkeit für die Analyse einer Substanz.<sup>[36]</sup>

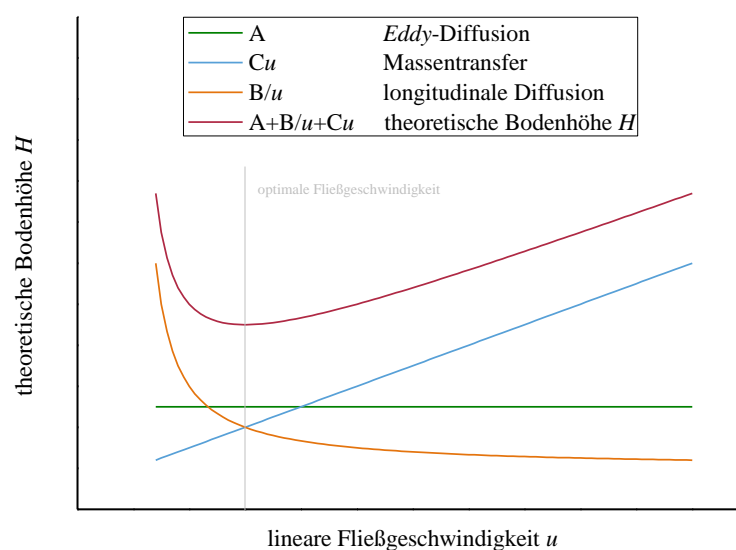


Abbildung 3: VAN-DEEMTER-Kurve und ihre Teilterme.<sup>[30]</sup>



## 2.2. Ionenchromatographie

Mit der Entwicklung der Säulenchromatographie begann Anfang des 20. Jahrhunderts auch die Entwicklung der Ionenchromatographie, jedoch wurde die IC erst durch die Erarbeitung einer Technik zur Suppression des Eluenten im Jahr 1975, die die konduktometrische Detektion erlaubte, kommerziell nutzbar.<sup>[24,38]</sup> Die IC ist allgemein „(...) als effiziente chromatographische Trennung von Anionen oder Kationen unter Verwendung automatisierter Detektionstechniken (...)“<sup>[39]</sup> definiert und gliedert sich nach ihren grundlegenden Trennprinzipien in Ionenpaarbildungs-, Ionenausschluss- und Ionenaustauschchromatographie.<sup>[40]</sup> Letztere hat derartige Popularität erlangt, dass diese Variante oft auch schlicht als Ionenchromatographie bezeichnet wird.<sup>[12]</sup>

### 2.2.1. Ionenaustauschchromatographie

In der Ionenaustauschchromatographie wird für die Trennung der Anionen meist eine stationäre Phase mit quarternären Ammoniumgruppen verwendet, während in der Kationenaustauschchromatographie Sulfonsäure- oder Carbonsäuregruppen die Funktionalisierung der stationären Phase darstellen.<sup>[12]</sup> Austauscher basierend auf starken Säuren wie Sulfonsäuren und starken Basen wie quarternäre Amine bewahren ihre Kapazität über einen großen pH-Wertbereich, wohingegen Ionenaustauscher basierend auf schwachen Säuren wie Carbon- oder Phosphorsäuren und schwachen Basen wie tertiären oder sekundären Aminen diese Stabilität nicht aufweisen.<sup>[41]</sup>

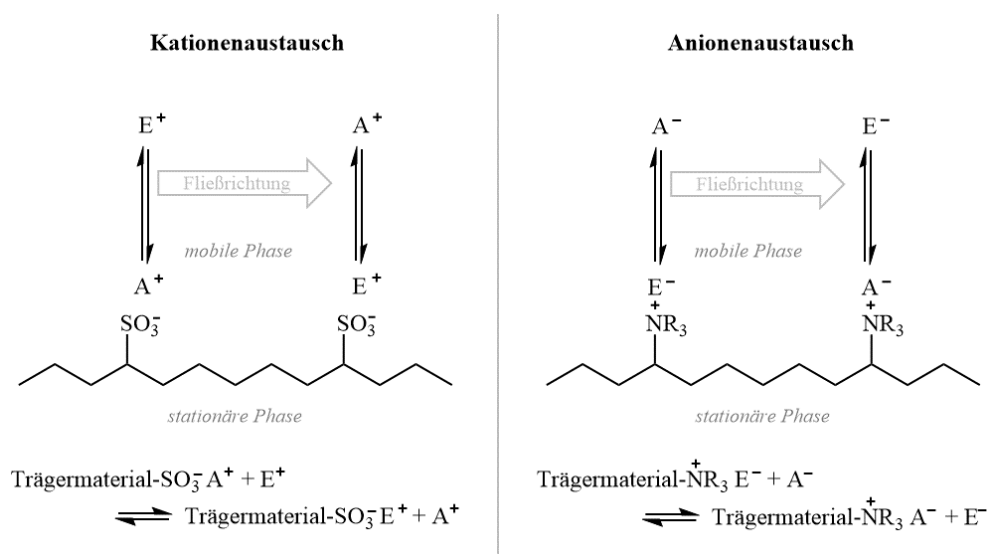


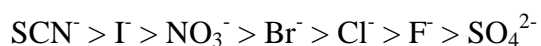
Abbildung 4: Schema der Ionenaustauschchromatographie.<sup>[30]</sup>

Der Ionenaustausch zwischen mobiler und stationärer Phase ist eine stöchiometrisch verlaufende, reversible, chemische Reaktion (s. Abb. 4Abbildung 4). Durch die Konkurrenz zwischen Eluent- und Analytionen um die Austauscherplätze der stationären Phase wird ein reversibles Gleichgewicht erhalten. Die Lage dieses Gleichgewichts wird von der Affinität der Analytionen bestimmt, Ionenpaare mit den funktionellen Gruppen der stationären Phase zu bilden.<sup>[12]</sup> Neben der elektrostatischen Anziehung bestimmen verstärkende Faktoren wie hydrophobe Anziehung, Wasserstoffbrückenbindungen, niedrige Dielektrizitätskonstanten und geringe Solvatisierung die Affinität der Analyten zur Ionenpaarbildung.<sup>[12]</sup> Somit wird die Wechselwirkung des Analyten mit der stationären Phase einerseits durch Ladung, Größe und Polarisierbarkeit des Analytions, Art und Konzentration des Eluentions sowie andererseits durch Quervernetzungsgrad, Art und Kapazität der stationären Phase bestimmt.<sup>[41]</sup>

Die verwendeten stationären Phasen in der Ionenaustauschchromatographie lassen sich anhand ihres Aufbaus in polymer- und silicabasierte sowie Latexaustauscher einteilen. Zu den polymerbasierten Austauschermaterialien zählen Polystyrol (PS)- Divinylbenzol (DVB)-Copolymere, Polymetacrylate sowie Polyvinylharze.<sup>[42]</sup> Von diesen finden PS/DVB-Materialien in der Anionenaustauschchromatographie aufgrund ihrer hohen pH-Stabilität von pH 0 bis pH 14 am häufigsten Anwendung. Hingegen weisen silicabasierte Materialien bei einer pH-Stabilität von lediglich pH 2 bis pH 8 eine höhere mechanische Stabilität und größere chromatographische Effizienz auf. Die mechanische Stabilität polymerer Trägermaterialien wird über die Quervernetzung erreicht, wodurch die Porosität zu einem weiteren Charakteristikum des Trägermaterials wird.<sup>[42]</sup> Latexanionenaustauscher bestehen aus einem sulfonierten, polymeren Trägermaterial, das mit aminierten Latexteilchen belegt wird. Die Latexteilchen besitzen hierbei eine deutlich höhere Kapazität und mit etwa 0,1 µm einen geringeren Durchmesser als das Trägermaterial (5-13 µm).<sup>[42]</sup> Das Kationenaustauscherpendant trägt eine weitere Schicht aus sulfonierten Latexteilchen hoher Kapazität.<sup>[43]</sup> Diese Schichten werden aufgrund von elektrostatischen und VAN-DER-WAALS Wechselwirkungen auf der Trägermaterialoberfläche agglomeriert.<sup>[42,43]</sup> Aufgrund schneller Diffusionsprozesse und Massentransfer weisen Latexaustauscher eine hohe chromatographische Effizienz auf.<sup>[43]</sup>

Die Retentionsreihenfolge anorganischer Anionen unter Verwendung kommerzieller Anionenaustauscher erstreckt sich meist von Fluorid mit der geringsten Retentionszeit

über Chlorid, Nitrit, Bromid, Nitrat, Hydrogenphosphat hin zu Sulfat mit der höchsten Retentionszeit.<sup>[42,43]</sup> Liegen sehr geringe Austauschkapazitäten vor, wurde beobachtet, dass die zweiwertigen Anionen vor einwertigen Anionen eluieren, da sie nicht genügend Austauscherplätze vorfinden.<sup>[40]</sup> Weiterhin zeigen auch stationäre Phasen, welche unter Verwendung von Kronenethern Kationen als Austauscherplätze zur Anionentrennung binden, eine andere Retentionsreihenfolge:<sup>[44]</sup>



Oberflächensulfonierte PS/DVB-Copolymere weisen unter isokratischen Messbedingungen in der Regel lediglich eine Gruppentrennung der Alkali- und Erdalkalimetallionen auf.<sup>[42]</sup> Die Trennung sowohl einwertiger als auch zweiwertiger Kationen unter isokratischen Bedingungen und innerhalb eines annehmbaren Messzeitfensters von unter 20 Minuten zeigten SCHOMBURG *et al.* unter Verwendung eines mit Poly(butadien-maleinsäure) beschichteten Kieselgels. Die Retentionsreihenfolge erstreckt sich hier von Lithium mit der geringsten Retentionszeit über Natrium, Kalium und Calcium hin zu Magnesium.<sup>[45]</sup>

### 2.2.2. Ionenpaarchromatographie

Bei der Ionenpaarbildungschromatographie wird eine stationäre Phase ohne kovalent gebundene Ladung verwendet, wobei über den wässrig organischen Eluenten das organische Paarungsreagenz eingebracht wird.<sup>[12]</sup> Der aliphatische Rest dieses Elutionenpaares adsorbiert an die stationäre Phase und kann so eine Ionenaustauschstelle darstellen. Während für anionische Analyten häufig Tetraalkylammoniumsalze Verwendung finden, werden für kationische Analyten alkylierte verwendet.<sup>[17]</sup> Der Retentionsmechanismus unterliegt somit neben dem Ionenaustausch zusätzlich dem Adsorptionsgleichgewicht des Elutionenpaares (s. Abb. 5).

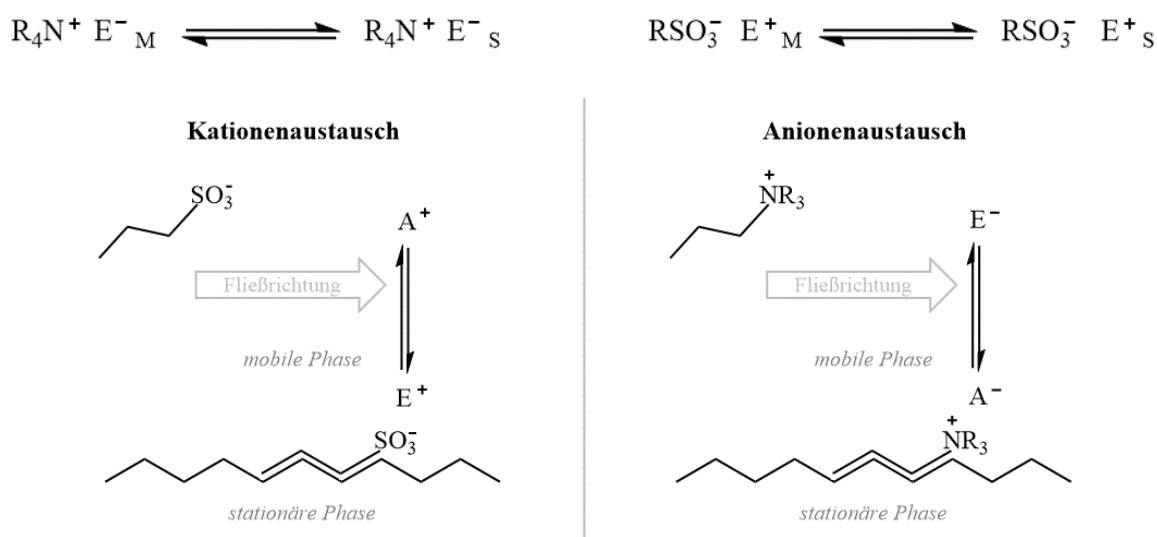


Abbildung 5: Dynamisches Gleichgewicht des Paarungsreagenzes (oben) und Schema des Ionenaustauschs der Anionen (unten rechts) und Kationen (unten links).<sup>[30]</sup>

Je stärker die Bindung des Elutionenpaares an die stationäre Phase ist, desto mehr ähnelt das Retentionsverhalten der Ionenaustauschchromatographie.<sup>[47]</sup> Die Retentionsfaktoren der Analyten nehmen mit steigender Elutionenkonzentration ab, jedoch ist dieser Einfluss geringer als er in der Ionenaustauschchromatographie der Fall ist.<sup>[12]</sup> Hierbei wurden anorganische Analyten betrachtet.<sup>[47]</sup> Werden hingegen organische Analyten getrennt, scheint der Verteilungsmechanismus zu überwiegen.<sup>[12]</sup> Hier zeigen sich höhere Retentionsfaktoren der Analyten bei steigender Elutionenkonzentration, was einen Widerspruch zum Ionenaustausch darstellt.<sup>[12]</sup> Weiterhin zeigen ISKANDARANI *et al.*, dass die Zugabe unterschiedlicher anorganischer Natriumsalze zu dem

Eluentsystem eine Minderung der Analytretention zur Folge haben kann.<sup>[48]</sup> Die Anionen reihen sich von Fluorid bis Bromid analog ihrer Position in der HOFMEISTER-Reihe.<sup>[12,48]</sup>

### 2.2.3. Ionenausschlusschromatographie

Die stationären Phasen, die in der Ionenausschlusschromatographie Anwendung finden, sind meist Kationenaustauscher und seltener Anionenaustauscher.<sup>[49]</sup> Häufig werden elektrisch neutrale Materialien mit protonierten Sulfonsäurefunktionalitäten verwendet.<sup>[37,49]</sup> Durch die die Funktionalitäten umgebende Hydrathülle ergibt sich eine imaginäre, geladene Membran, eine DONNAN-Membran, die lediglich für neutrale Spezies passierbar ist (s. Abb. 6Abbildung 6).<sup>[37]</sup>

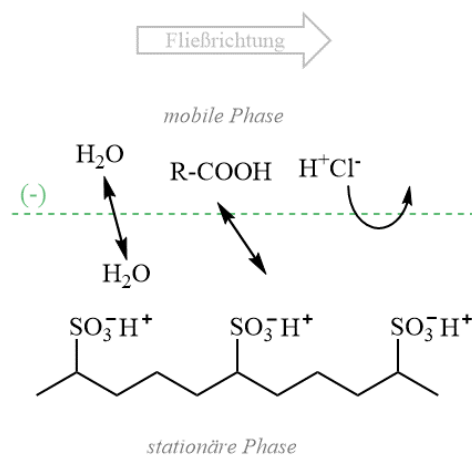


Abbildung 6: Modell des Ionenausschluss am Beispiel eines sulfonsäurefunktionalisierten Trägermaterials.<sup>[30]</sup>

Die Trennung aliphatischer Carbonsäuren beispielsweise erfolgt anhand der  $\text{pK}_s$ -Werte der Analyten, da sie aufgrund starker mineralsaurer Eluenten undissoziiert vorliegen.<sup>[37]</sup>

Der Retentionsmechanismus der Ionenausschlusschromatographie beruht weitestgehend auf Verteilung zwischen dem Eluenten und der immobilisierten Eluentschicht, wobei Anionen aufgrund der Sulfonsäurefunktionalitäten der stationären Phase ausgeschlossen werden.<sup>[49]</sup> Weiterhin spielen Größenausschluss und insbesondere bei der Verwendung von Polymermatrices in Kombination mit benzolhaltigen Analyten hydrophobe Wechselwirkungen eine Rolle.<sup>[49]</sup>

### 2.2.4. Retentionsmodell

Retentionsmodelle versuchen auf Basis des Massenwirkungsgesetzes Retentionsverhalten vorherzusagen. Das folgende Modell bezieht sich auf ein ionenchromatographisches System mit einer Ionenspezies. Exemplarisch wird das Modell für den Eluenten  $E$  mit Analytkation  $A$  erläutert. Aus dem Gleichgewicht in Abbildung 7 ergibt sich die in Gleichung 15 dargestellte Gleichgewichtskonstante  $K_{A,E}$ .

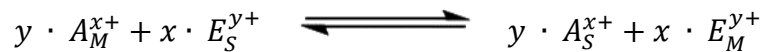


Abbildung 7: Phasengleichgewicht der Analyt- und Elutionen.

$$K_{A,E} = \frac{[A_S^{x+}]^y [E_M^{y+}]^x}{[A_M^{x+}]^y [E_S^{y+}]^x} \cdot \frac{Y_{A_S^{x+}}^y \cdot Y_{E_M^{y+}}^x}{Y_{A_M^{x+}}^y \cdot Y_{E_S^{y+}}^x} \quad 15$$

Das Verhältnis der Analytkonzentrationen in mobiler und stationärer Phase entspricht dem Verteilungskoeffizienten  $D_A$ , der über Gleichung 16 mit dem Retentionsfaktor verknüpft ist.

$$D_A = k \cdot \frac{F_M}{F_S} \quad 16$$

Aufgrund der Vereinfachung, dass die Aktivitäten der Ionen in stationärer und mobiler Phase eins entsprechen, ergibt sich aus den Gleichungen 15 und 16 Gleichung 17.

$$K_{A,E} = \frac{[E_M^{y+}]^x}{[E_S^{y+}]^x} \cdot \left( k \frac{F_M}{F_S} \right)^y \quad 17$$

Da die Elutionenkonzentration in der Regel um Größenordnungen größer als die der Analytionen ist, kann diese als Quotient aus Austauschkapazität  $Q$  und Ladung des

Eluentens  $y$  angenommen werden. So wird die nach dem Retentionsfaktor aufgelöste Gleichung 18 erhalten, die in der Praxis logarithmiert Anwendung findet.

$$\log k' = \frac{1}{y} \log K_{A,E} + \frac{x}{y} \log \frac{Q}{y} + \log \frac{F_S}{F_M} - \frac{x}{y} \log [E_M^{y+}] \quad 18$$

Aufgrund dieses Modells kann geschlussfolgert werden, dass sich der Retentionsfaktor  $k$  proportional zu der Gleichgewichtskonstante, der Austauschkapazität und dem Phasenvolumenverhältnis  $\frac{F_S}{F_M}$  verhält. Durch Erhöhung der Elutionenkonzentration wird eine Beschleunigung der Analytelution erreicht. Multivalente Eluenten haben eine höhere Elutionskraft, während multivalente Analyten stärker retardiert werden als monovalente. Gleichung 18 gilt nur in Bezug auf einen einzelnen Analyten und nicht für mehrere konkurrierende Analyten.<sup>[9]</sup>

Unter Berücksichtigung der oben beschriebenen Trennprinzipien der Ionenchromatographie kann dieses reduzierte Modell auf die Ionenaustausch- und teilweise auf die Ionenpaarchromatographie angewendet werden. In der Ionenaustauschchromatographie zeigt sich für die doppeltlogarithmische Auftragung der Retentionsfaktoren monovalenter Analyten gegen die Elutionenkonzentration eine lineare Funktion mit negativer Steigung, welche für monovalente Elutionen -1 und für divalente Elutionen -2 beträgt.<sup>[41]</sup>

## 2.3. Zwitterionische Ionenchromatographie

Die Basis der zwitterionischen Chromatographie bilden stationäre Phasen mit einer zwitterionischen Funktionalität. Zunächst wird daher auf Zwitterionen allgemein eingegangen. In weiteren Kapiteln werden die Darstellung zwitterionischer Phasen und der Retentionsmechanismus der ZIC vorgestellt.

### 2.3.1. Zwitterionen

Zwitterionen sind neutrale Verbindungen mit gegensätzlichen Formalladungen.<sup>[50,51]</sup> Die Ladungen können delokalisiert vorliegen, jedoch weisen zwitterionische Verbindungen keine ungeladene Resonanzstruktur auf.<sup>[50]</sup> Die Meinungen hinsichtlich dessen, ob Verbindungen mit ladungstragenden, direkt benachbarten Atomen von dieser Definition ausgenommen werden sollten, gehen auseinander.<sup>[51]</sup> Die Begriffe inneres Salz, Ampholyt oder dipolares Ion werden mitunter synonym verwendet.<sup>[50,51]</sup> Ein Beispiel für zwitterionische Verbindungen sind Betaine, wobei diese ursprünglich ausschließlich für Verbindungen, die von Aminosäuren abgeleitet werden, standen. Mittlerweile wird diese Bezeichnung weiter gefasst und kann ebenfalls für neutrale Verbindungen mit getrennt vorliegenden Ladungen stehen, die ein „onium-Atom“ tragen, welches nicht direkt mit dem anionischen Atom verbunden ist und keinen Wasserstoff trägt.<sup>[51]</sup> Der Begriff Betain kann somit ebenfalls als Synonym für Zwitterionen auftreten.<sup>[52]</sup> In der vorliegenden Arbeit wird der Begriff Betain jedoch nur nach seiner ursprünglichen Definition verwendet.

Eine etwas engere Definition der Zwitterionen liefert R. LAUGHLIN mit dem Zusatz, dass zwitterionische Verbindungen keine Salze darstellen und kein Bestreben aufweisen, Salze mit Ionen zu bilden.<sup>[53]</sup>

### 2.3.2. Zwitterionische Polymere

Zwitterionische Polymere weisen ähnliche Charakteristika auf wie zwitterionische Moleküle. Ihre Gesamtladung beträgt null, obgleich ladungstragende Funktionen in hoher Dichte kovalent an die Polymerketten gebunden sind, und sie ähneln sich in ihrem Verhalten nicht-ionischen Polymeren mehr als den Polyelektrolyten.<sup>[52,54]</sup> Weiterhin weisen diese Polymere eine hohe Biokompatibilität, starke COULOMB-Wechselwirkungen



und damit einhergehend eine hohe Hydrophilie, sowie eine hohe Toleranz gegenüber Salzen auf.<sup>[52,53,55,56]</sup>

Wie die in Abbildung 8 dargestellten Aufbauoptionen zwitterionischer Polymere zeigen, können die Ladungen entweder entlang der Hauptkette verteilt sein (untere Zeile) oder als Teil der Nebenketten vorliegen (obere Zeile).

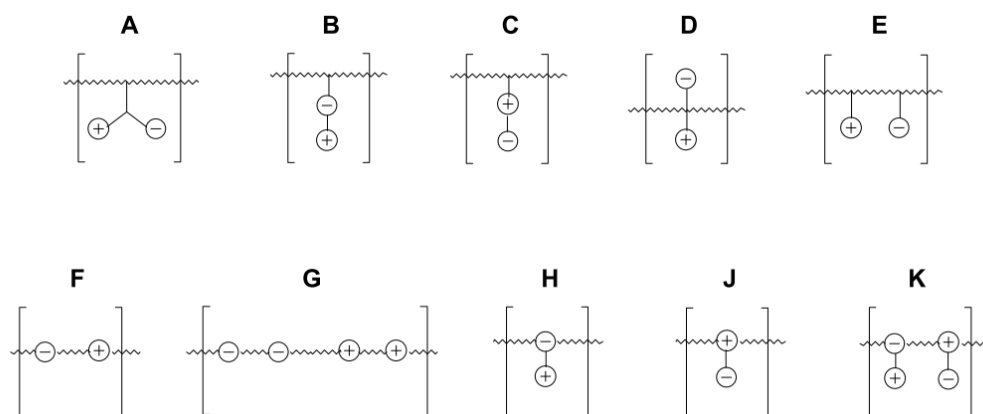


Abbildung 8: Mögliche Architekturen zwitterionischer Polymere.<sup>[52]</sup>

Die Darstellung zwitterionischer Polymere ist alles andere als trivial. Einerseits sind sowohl Elektrophile als auch Nucleophile während der Reaktionen zugegen.<sup>[52]</sup> Andererseits sind zwitterionische Polymere meist nur in polaren protischen Lösungsmitteln oder wässrigen Salzlösungen löslich, welche häufig inkompatibel mit Polymerisationsmethoden sind, und zwitterionische Verbindungen im Allgemeinen oft hygroskopisch, was die Handhabung während der Synthese erschwert.<sup>[52]</sup> Des Weiteren sollten die anionischen und kationischen Funktionalitäten des Zwitterions möglichst über einen pH-Bereich von 2-12 stabil sein, was die Verwendung quaternisierter Stickstoffe und starker Säuren als ladungstragende Funktionen zur Folge hat.<sup>[52]</sup>

Die gradlinigste Synthesestrategie zur Darstellung zwitterionischer Polymere ist die Polymerisation zwitterionischer Monomere.<sup>[52]</sup> Diese Monomere, die neben der zwitterionischen Funktionalität noch eine weitere zur Anbindung an das Polymergerüst aufweisen müssen, werden über mehrstufige Synthesen dargestellt, die meist eine aufwändige Aufreinigung beinhalten.<sup>[52]</sup> Aufgrund der chemischen Eigenschaften der zwitterionischen Monomere werden zwitterionische Polymerketten der Architekturen A bis E selten über stufenweise Polymerisationen realisiert, während die

Ladungsanordnungen entlang des polymeren Hauptstrangs über stufenweise Methoden dargestellt werden können.<sup>[52]</sup> Zur Polymerisation zwitterionischer Monomere werden zum großen Teil freie radikalische Polymerisationsmethoden genutzt, da diese sowohl Nucleophile als auch Elektrophile tolerieren und somit in wässrigen Medien gearbeitet werden kann.<sup>[52]</sup> Auch wenn in der Industrie weiterhin klassische radikalische Polymerisationsmethoden aus Gründen der Erfahrung, Kosten und des Durchsatzes genutzt werden, finden im wissenschaftlichen Kontext vermehrt Radikalpolymerisationen mit reversibler Deaktivierung (*engl. reversible-deactivation radical polymerisation, RDRP*) Anwendungen, zu denen ebenfalls die in der vorliegenden Arbeit verwendete ATRP zählt.<sup>[52]</sup> Vorteile dieser RDRP-Technik sind die gute Kontrollierbarkeit, welche die Darstellung komplexer Polymerarchitekturen erlaubt, sowie das vorhersagbare Molekulargewicht als auch die enge Verteilung der molaren Massen.<sup>[52]</sup> Weitere Methoden sind die ringöffnende Metathesepolymerisation (*engl. ring-opening metathesis polymerisation, ROMP*) und Photopolymersiationstechniken.<sup>[52]</sup>

Zwitterionische Funktionalitäten oder auch Teile davon können des Weiteren über Präkursoren nach der Polymerisation in Seitenketten eingefügt werden. Die größte Schwierigkeit hierbei besteht darin, die Gesamtladung des Polymers von 0 zu garantieren.<sup>[52]</sup> Die ladungstragenden Funktionen müssen im Verhältnis 1:1 vorliegen, um einen zwitterionischen Charakter aufzuweisen. Neben synthetischer Methoden, um dieses Verhältnis zu gewährleisten, ist auch der analytische Nachweis dessen herausfordernd.<sup>[52]</sup> Weiterhin ist der Verbleib von Nebenprodukten auf dem Polymer infolge der Verwendung dieser Methoden nicht auszuschließen.<sup>[52]</sup> Die „Click-Chemie“ auf Basis der HUISGEN-Cycloaddition von Aziden und Alkinen bietet eine Möglichkeit, die zwitterionische Funktionalität nach der Polymerisation einzuführen.<sup>[52,57]</sup> Die Vorteile dieser Technik bilden die hohe Kupplungseffizienz sowie die hohe Selektivität.<sup>[52]</sup> Die Ladungsneutralität des Polymers ist aufgrund der verwendeten Funktionalitäten der Kupplungstellen auch nach der Synthese durch Nebenreaktionen nicht gefährdet.<sup>[52]</sup>

### **2.3.3. Darstellung zwitterionischer stationärer Phasen**

Die zwitterionischen stationären Phasen lassen sich anhand ihres Aufbaus in Austauscher mit kovalent gebundener zwitterionischer Funktionalität, pellikulare und dynamisch belegte Austauscher einteilen. Während die Untersuchungen des ZIC-

Retentionsmechanismus bisher hauptsächlich unter Verwendung dynamisch belegter Austauscher durchgeführt wurden (s. Kap. 2.3.4.), werden in der vorliegenden Arbeit Austauscher mit kovalent gebundener zwitterionischer Funktionalität untersucht. Der Vorteil dieses Aufbaus gegenüber dynamisch belegten Materialien ist die höhere Stabilität und, dass der Zusatz der jeweiligen Tenside zum Eluenten entfällt.<sup>[58]</sup> Hingegen ist die Darstellung stationärer Phasen mit kovalent gebundenen Zwitterionen deutlich aufwändiger als die dynamische Beschichtung von octadecylfunktionalisierten Siliziumdioxidsäulen (C<sub>18</sub>-Säulen; ODS) mit zwitterionischen Tensiden.<sup>[59]</sup>

Das Trägermaterial zwitterionischer Austauscher mit kovalent gebundener Funktionalität bilden meist Polymethacrylate oder silicabasierte Materialien.<sup>[59]</sup> Polymethacrylate können beispielsweise mit Epichlorhydrin oder Thionylchlorid aktiviert werden, sodass der zweistufige Aufbau eines Sulfobetains auf dem Polymer möglich ist.<sup>[60]</sup> Hier ergeben sich jedoch die im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Probleme der Gewährleistung einer Ladungsneutralität. W. JIANG und K. IRGUM publizierten des Weiteren eine Funktionalisierung unter Verwendung eines zwitterionischen Sulfobetainmonomers auf Methacrylatbasis mittels Photopolymerisation, sodass das Ladungsverhältnis von 1:1 erhalten bleiben sollte.<sup>[60]</sup> Zur Funktionalisierung silicabasierter Materialien werden häufig Aminosäuren verwendet, welche jedoch nur in einem geringen pH-Wertbereich zwitterionisch vorliegen.<sup>[59]</sup> L. SONNENSCHNIGER funktionalisierte Trägermaterialien auf DVB/EVB-Basis mit styrolbasierten Sulfobetainmonomeren mittels Ppropfpolymerisation.

Eine Auflistung kommerziell verfügbarer zwitterionischer Phasen findet sich in Kapitel 2.4.2., da diese hauptsächlich als HILIC-Materialien beworben werden. Über die Darstellung dieser Materialien liegen jedoch leider keine Informationen vor.

### 2.3.4. ZIC-Retentionsmechanismus

Die erste Synthese einer zwitterionischen Austauscherphase wurde von H. STACH *et al.* 1951 publiziert.<sup>[61]</sup> Da zu dieser Zeit die Entwicklung der Ionenchromatographie noch in ihren Kinderschuhen steckte, folgten Charakterisierungen zwitterionischer Phasen erst Jahrzehnte später.<sup>[59]</sup> J. KNOX und J. JURAND untersuchten den Einfluss zwitterionischer

Paarungsreagenzien zur Verbesserung der Trennung von Nucleotiden in der RP-HPLC.<sup>[62]</sup> Die erste Verwendung zwitterionischer Phasen in der modernen Chromatographie publizierten YU *et al.* 1986. Die zwitterionische Funktion wurde mittels Glutaminsäure auf einer Silicaphase über einen Linker eingebracht.<sup>[63]</sup> Während hier noch von einer ionenaustauschchromatographischen Trennung ausgegangen wurde, erkannten HU *et al.* im Rahmen ihrer Untersuchungen, dass die gute Trennung von Kalium- und Natriumsalzen unter Verwendung von Wasser als Eluent nicht mit den klassischen Modellen der Ionenchromatographie zu erklären war.<sup>[64]</sup> Sie verwendeten Anfang der 1990er Jahre mittels Adsorption mit dem Zwitterion 3-[(3-Cholamidopropyl)-dimethylammonium]-1-propansulfonat, CHAPS, (s. Abb. 9) beschichtete ODS-Materialien und gaben diesem neuartigen Mechanismus den Namen elektrostatische Ionenchromatographie.<sup>[65]</sup>

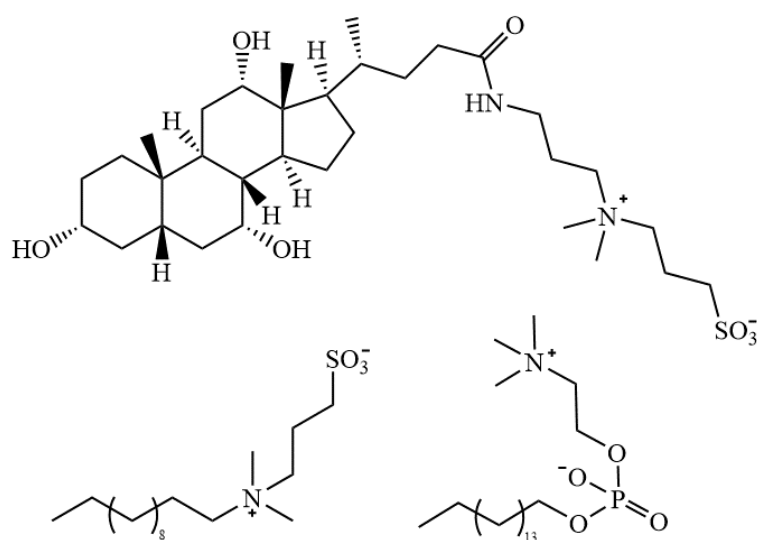


Abbildung 9: Zur Funktionalisierung mittels Adsorption in der ZIC verwendete Zwitterionen; (CHAPS (oben), *N*-Dodecylsulfobetain (unten links), *n*-Hexadecylphosphocholin (unten rechts).

Infolge weiterer mechanistischer Studien schlugen COOK *et al.* 2001 eine Umbenennung in zwitterionische Ionenchromatographie vor, da nicht alle Ergebnisse auf elektrostatische Wechselwirkungen zurückzuführen seien.<sup>[11]</sup> Diese Bezeichnung hat sich seither etabliert, auch wenn bis heute keine Einigkeit über den Retentionsmechanismus besteht.

Der Begriff der zwitterionischen Chromatographie bezieht sich auf Messungen, die unter Verwendung zwitterionischer Phasen und wässriger Eluenten durchgeführt werden.

Neben RP-Säulen mit adsorbierten Zwitterionen werden auch Säulenmaterialien mit kovalent gebundener zwitterionischer Funktionalität verwendet.<sup>[21,65]</sup> Obwohl aufgrund der vorhandenen positiven und negativen Ladung gleichermaßen Anionen- und Kationenaustausch zu beobachten sein sollte, werden die stationären Phasen nach ihrer Ladungsanordnung in Kationen- und Anionensäulen eingeteilt. Entspricht die außenliegende, dem Trägermaterial abgewandte, Ladung der Analytladung werden bessere Trennungen erzielt als umgekehrt.<sup>[10,16,64,66]</sup> Als zwitterionische Funktionalität für die Anionentrennung werden Sulfobetaine, für die Kationentrennung häufig Phosphocholine verwendet (s. Abb. 9 Abbildung 9).<sup>[10,16]</sup> Diese Phasen bilden weiterhin die Grundlage zur Untersuchung des Retentionsmechanismus in der ZIC.

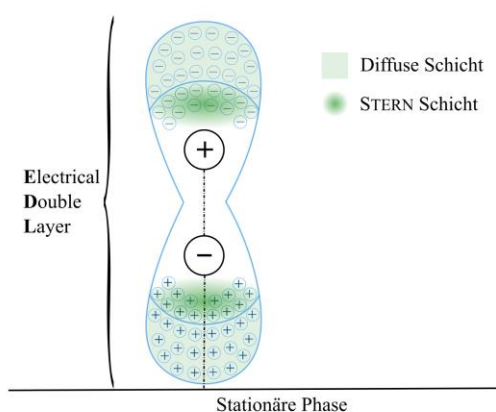


Abbildung 10: Modell einer elektrischen Doppelschicht, EDL, am Beispiel einer zwitterionischen Kationensäule.<sup>[30]</sup>

W. HU befasste sich als einer der ersten mit dem Retentionsmechanismus in der ZIC und veröffentlichte infolgedessen das erste Modell. Die Arbeitsgruppe um W. HU untersuchte den Einfluss der Eluentenkonzentration auf die Anionenretention unter Verwendung sulfobetainbeschichteter stationärer Phasen.<sup>[16]</sup> Die Ergebnisse zeigten einen starken Anstieg des Retentionsfaktors bei geringen Eluentkonzentrationen und anschließend die Ausbildung eines Plateaus.<sup>[16]</sup> Zunächst vermutete die Forschungsgruppe um W. HU, dass die Retention auf simultanen elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen sowohl Anion als auch Kation des Analyten mit der stationären Phase beruht, was eine Trennung der Ionen als Paare zur Folge hat.<sup>[65]</sup> Später ergänzte W. HU seine Ausführungen im Rahmen seiner Theorie der elektrischen Doppelschicht (engl. *electrical double layer*, EDL).<sup>[16]</sup> Die Kationen werden in diesem Modell von der negativen Ladung der

stationären Phase retardiert, wodurch eine Kationen-EDL ausgebildet wird. Analog bildet sich an der positiven Ladung eine Anionen-EDL (s. Abb. 10).

Da Kationen bei einer außenliegenden negativen Ladung aufgrund der Kationen-EDL eine Repulsion erfahren, werden diese schwach retardiert, während die Anionen unter der Verwendung stationärer Phasen mit endständiger positiver Ladung kaum Retention erfahren.<sup>[16]</sup> Die simultane Retention der Anionen und Kationen wird durch die Ausbildung temporärer Ionenpaare erklärt, deren Stabilität als retentionsbestimmend angenommen werden.<sup>[16]</sup>

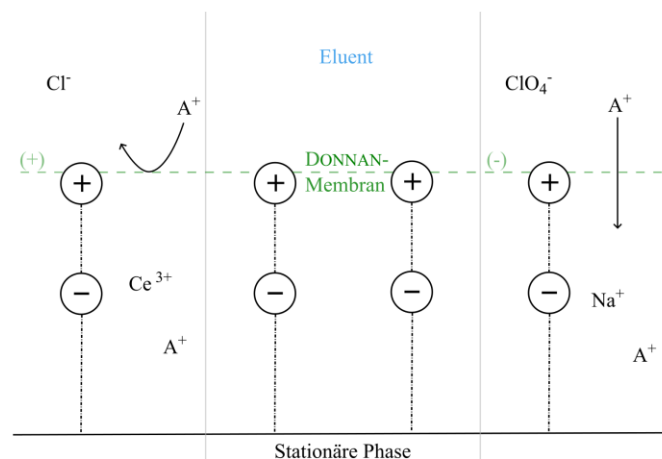


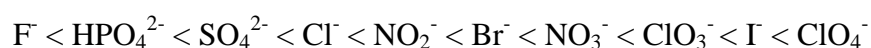
Abbildung 11: Modell einer DONNAN-Membran nach COOK *et al.* am Beispiel einer zwitterionischen Kationensäule unter Verwendung eines Cerchlorid- (links) und eines Natriumchlorateluenten (rechts).<sup>[30]</sup>

2003 untersuchten COOK *et al.* den Einfluss der Eluentkonzentration auf die Trennung von Kationen unter Verwendung einer C<sub>18</sub>-Säule mit Phosphocholinbeschichtung.<sup>[10]</sup> Analog zu dem komplementären Anionenversuch von W. HU zeigte sich die Ausbildung eines Plateaus und eine starke Änderung des Retentionsfaktors bei geringen Eluentkonzentrationen, wobei sich hier auch Abnahmen zeigten.<sup>[10,16]</sup> Während W. HU und P. HADDAD die Änderung bei niedrigen Konzentrationen mit dem Aufbau der EDL begründen,<sup>[67]</sup> sieht H. COOK hierin die Aufnahme der Ionen durch die Zwitterionen, welche dadurch entfaltet werden und somit besseren Zugang zu den Ladungen der stationären Phase erlauben.<sup>[11]</sup> In seinem Modell der DONNAN-Membran (s. Abb. 11) werden die Erkenntnisse über Anionenretention auf Sulfobetainsäulen durch W. HU und

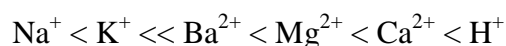
Kationenretention auf Phosphocholinsäulen berücksichtigt.<sup>[10,16]</sup> Die Art und Stärke der sich ausbildenden DONNAN-Membran wird von den Wechselwirkungen zwischen den Zwitterionen der stationären Phase und den Ionen der mobilen Phase, sowie deren Abschirmungsvermögen bestimmt.<sup>[10]</sup> Überwindet ein Analyt die DONNAN-Membran erfolgt die Retention aufgrund chaotroper Wechselwirkungen mit der innenliegenden Ladung.<sup>[11]</sup>

Dieses Modell vereint das EDL-Modell mit den Erkenntnissen von T. OKADA und J. PATIL bezüglich der Oberflächenladung und bietet eine Erklärung für den Einfluss des Gegenions auf die Retention des Analytens.<sup>[11,16,68]</sup> J. PATIL und T. OKADA untersuchten die Anwendbarkeit von Verteilungs- und Ionenpaarungsmodellen auf die experimentellen Ergebnisse aus Messungen mit einer 3-(*N*-Dodecyl-*N,N*-dimethylammonium)-propan-1-sulfonat beschichteten RP-Säule.<sup>[68]</sup> Beide Modelle mussten herangezogen werden, um sowohl die Aufnahme kleiner, schwach hydrierter als auch großer, stark hydrierter Anionen durch die zwitterionische Oberfläche zu erklären.<sup>[68]</sup> Beide führten desweiteren theoretische Berechnungen zur Änderung des Zeta-Potentials zwitterionischer Phasen in der Kapillarelektrophorese durch unterschiedliche Anionenzusätze im Elektrolyten durch, welche durch C. LUCY und N. BARYLA sowie T. OSAKA und K. ISO experimentell belegt wurde.<sup>[69,70]</sup> Über das Zeta-Potential konnte die abschirmende Wirkung der Elutionen und somit die Gesamtladung der DONNAN-Membran abgeschätzt werden.<sup>[11]</sup> Dies lieferte eine Erklärung für den Einfluss hochgeladener Kationen auf die Anionenretention,<sup>[11]</sup> während einfachgeladene Kationen diesen Einfluss nicht aufweisen.<sup>[68]</sup> Weiterhin korrelieren diese Ergebnisse mit der HOFMEISTER-Reihe, welche die Elutionsreihenfolge in der ZIC beschreibt.<sup>[11,70,71]</sup>

Die experimentellen Elutionsreihenfolgen anorganischer Kationen und Anionen wurden von den Arbeitsgruppen um W. HU und H. COOK untersucht. Zur Feststellung der Anionenreihenfolge wurde eine mit 3-(*N,N*-dimethylmyristylammonium)-propansulfonat beschichtete C<sub>18</sub>-Säule verwendet. Die folgende Reihe wurde erhalten:<sup>[11,72]</sup>



Zur Bestimmung der Kationenelutionsreihe wurde eine mit Phosphocholin beschichtete Säule verwendet. Die Elutionsreihenfolge ist die folgende:<sup>[73]</sup>



K. IRGUM und W. JIANG erhielten ähnliche Ergebnisse unter der Verwendung zwitterionischer Säulen auf Polymethacrylatbasis, welche kovalent mittels 2-(Dimethylamino)-ethansulfonsäure funktionalisiert wurden.<sup>[74]</sup> Unter der Verwendung von Perchlorsäure als Eluenten konnten sowohl Anionen als auch Kationen getrennt werden. Im Bereich geringer Eluentkonzentrationen zeigt sich eine starke Retentionszeitänderung, worauf die Ausbildung eines Plateaus analog der Ergebnisse von W. HU und H. COOK folgt. Neben der der HOFMEISTER-Reihe folgende Elution der Anionen, schlossen sie auf Ionenausschluss und Verteilung als Retentionsmechanismen.<sup>[74]</sup> Auch J. FRITZ befasste sich im Rahmen eines Reviews mit dem Retentionsmechanismus der zwitterionischen Ionenchromatographie.<sup>[12]</sup> Auf Basis seiner Literaturrecherche 2005 machte er als Hauptkomponenten der Retention die elektrostatische Anziehung und das sogenannte „*enforced pairing*“, die erzwungene Paarbildung der Ionen, welche die hydrophobe Anziehung und die durch die Wasserstruktur induzierte Paarbildung umfasst, aus.<sup>[12]</sup> Während die elektrostatische Anziehung geringer ist bei großen, polarisierbaren Analytanionen wie Iodid, Thiocyanat oder Perchlorat, tendieren diese Ionen eher zu einer Migration von der wässrigen, mobilen Phase in die neutrale, organische, stationäre Phase (*enforced pairing*).<sup>[12]</sup> Diese Wechselwirkung der Ionen mit ungeladenen stationären Phasen wurde in der Ionenpaarchromatographie beobachtet; eine Ladung der stationären Phase verstärkt diese Anziehung zusätzlich.<sup>[12]</sup> Ebenso zeigen auch neutrale Analyten in der Ionenaustausch- und zwitterionischen Chromatographie Retention.

Des Weiteren schloss J. FRITZ auf einen Einfluss der zwitterionischen Ladungsabstände auf den Retentionsmechanismus;<sup>[12]</sup> für eine mit *N*-{2-[acetyl(3-sulfopropyl)amino]ethyl}-*N,N*-dodecanaminiumhydroxid beschichtete ODS-Säule zeigte die doppeltlogarithmische Auftragung des Retentionsfaktors gegen die Eluentkonzentration unter Verwendung eines Natriumsulfateluenten eine lineare Funktion mit negativer Steigung.<sup>[66]</sup> Dieses Zwitterion weist einen größeren Abstand auf als die klassischerweise verwendeten Sulfobetaine mit drei Methylengruppen zwischen den



Ladungen (vgl. Abb. 12), welche diesen Zusammenhang zwischen Retentionsfaktor und Elutionenkonzentration nicht aufweisen.<sup>[16,66]</sup> Der Einfluss des Ladungsabstands wurde in der Arbeitsgruppe A. SEUBERT von L. SONNENSCHNEIN und A. RASHEED systematisch anhand einer Reihe von sulfobetainfunktionalisierten Materialien untersucht.<sup>[17,23]</sup> Der Abstand zwischen den Ladungen variiert von einer bis fünf Methylengruppen. Für Anionen zeigt sich mit steigendem Abstand keine Tendenz zu einem Trennmechanismus ähnlich dem Ionenaustausch.<sup>[13,17]</sup> Hingegen zeigt sich für die Trennung von Aminosäuren unter Verwendung aller fünf Abstände bei doppeltlogarithmischer Auftragung der Retentionsfaktoren gegen die Elutionenkonzentration eine lineare Funktion mit negativer Steigung.<sup>[21]</sup> NESTERENKO *et al.* untersuchten das Trennverhalten auf betainfunktionalisierten Säulen mit Ladungsabständen von drei und zehn Methylengruppen.<sup>[75]</sup> Sie konnten keinen Einfluss des Ladungsabstands auf die Trennung aus ihren Ergebnissen ableiten, jedoch wiesen hier die stationären Phasen Kapazitätsunterschiede auf.<sup>[75]</sup>

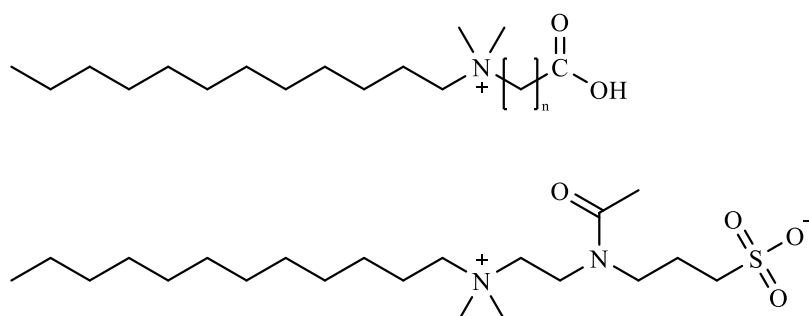


Abbildung 12: Von NESTERENKO *et al.* verwendete Betaine (oben,  $n=3,10$ ) und *N*-{2-[acetyl(3-sulfopropyl)amino]ethyl}-*N,N*-dimethyldodecanaminiumhydroxid (unten).

Den Einfluss der Kapazität auf das Retentionsverhalten von Anionen wurde von A. RASHEED und A. SEUBERT anhand von sulfobetainfunktionalisierten stationären Phasen untersucht.<sup>[13]</sup> Für die Ladungsabstände von einer und zwei Methylengruppen wurde ein Kapazitätsbereich von 300 bis 675 bzw. 800  $\frac{\mu\text{eq}}{\text{g}}$  untersucht, während für einen Ladungsabstand von drei und vier Methylengruppen kleinere Kapazitätsbereiche von 100 bis 280  $\frac{\mu\text{eq}}{\text{g}}$  bzw. 250 bis 290  $\frac{\mu\text{eq}}{\text{g}}$  untersucht wurden.<sup>[13]</sup> Keine der Variationen zeigte eine Selektivitätsänderung.<sup>[13]</sup> In den untersuchten Kapazitätsbereichen zeigen sich nur marginale Änderungen des Retentionsfaktors für die Abstände eins, drei (Zunahme) und

vier (Abnahme), während für den Abstand von zwei Methylengruppen ein starker Anstieg der Retentionsfaktoren mit der Kapazitätssteigerung einhergeht.<sup>[13]</sup>

Insgesamt ist in der Literatur eine Reihe von Untersuchungen auf dem Gebiet der zwitterionischen Chromatographie zu finden. Neben Hinweisen auf unterschiedliche Trennmechanismen finden sich zum Teil widersprüchliche Ergebnisse in Hinblick auf Ladungsabstand und Kapazität zwitterionischer Phasen.

## 2.4. Hydrophile Interaktionschromatographie

Die HILIC wurde Anfang der 1990er Jahre von A. J. ALPERT aufgrund der Nutzung polarer stationärer Phasen als Variante der NP-HPLC eingeführt.<sup>[76]</sup> Mittlerweile hat diese Methode in solchem Maße an Bedeutung gewonnen, dass sie als vierte die drei klassischen Bereiche der HPLC - NP-HPLC, RP-HPLC und Ionenaustauschchromatographie – ergänzt und nach B. BUSZEWSKI und S. NOGA das Verbindungselement der drei darstellt.<sup>[14]</sup> Begründet wird dies damit, dass die meist hydrophobe Eluentzusammensetzung der RP-HPLC ähnelt, wobei der organische Anteil in der HILIC mit über 60 % deutlich höher ist.<sup>[14,77]</sup> Des Weiteren werden für die NP-HPLC charakteristische hydrophile stationäre Phasen verwendet und unter anderem können geladene Analyten getrennt werden, was eine Überschneidung mit der Ionenaustauschchromatographie darstellt.<sup>[14]</sup>

### 2.4.1. Retentionsmechanismus

Die Trennung der Analyten erfolgt aufgrund unterschiedlicher Polaritäten, wobei polare Analyten stärker retardiert werden als unpolare. Als A. J. ALPERT die HILIC vorstellte, schlug er als vorherrschendes Trennprinzip die Verteilung zwischen hydrophober, mobiler Phase und einer Schicht mobiler Phase vor, welche mit Wasser angereichert, teilweise immobilisiert auf der stationären Phase vorliegt.<sup>[76]</sup> Weiterhin beobachtete er die Elution anionischer, organischer Analyten vor der Totzeit unter der Verwendung einer mit Polysulfoethylaspartamid funktionalisierten Säule bei niedrigen Eluentanteilen an organischen Lösungsmitteln, was er mit repulsiven Wechselwirkungen erklärte.<sup>[76]</sup> 2011 pflichteten IRGUM *et al.* A. J. ALPERT bei, dass das Haupttrennprinzip Verteilung sei; ergänzend zeigten sie, dass Adsorption, elektrostatische Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen Beiträge zum Retentionsmechanismus liefern.<sup>[78]</sup> Nach G. SCHUSTER und W. LINDNER beruht der tatsächliche Retentionsmechanismus auf den als „LC Retention Troika“ bezeichneten drei Komponenten, welche die Funktionalisierung der stationären Phase, die Eluentzusammensetzung, sowie die Polarität und Ladung des Analyten sind.<sup>[15]</sup> Ein Vergleich der Arbeiten von WU *et al.* und DOUŠA *et al.*, welche die gleichen Analyten verwendeten, zeigt, wie stark die Ergebnisse dieser Untersuchungen bezüglich des Retentionsmechanismus von der Troika abhängen.<sup>[79,80]</sup> DOUŠA *et al.* untersuchte das Retentionsverhalten von  $\alpha$ - und  $\omega$ -

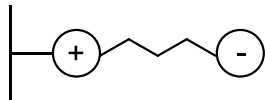
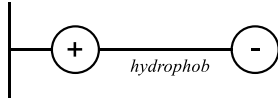
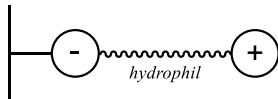
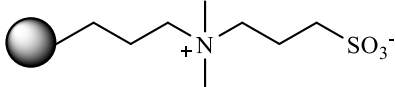
Aminosäuren auf drei kommerziell erworbenen Säulen (TSKgel Amide 80, Kormasil 60-5DIOL, Nucleosil 100-5 N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) unter Verwendung von Kaliumformiat- und Kaliumcitrateluenten mit einem Acetonitrilanteil von 70 %.<sup>[79]</sup> WU *et al.* verwendeten sulfobetainfunktionalisierte Phasen und Ammoniumacetateluenten mit 80 % Acetonitrilanteil zur Trennung von  $\alpha$ -Aminosäuren.<sup>[80]</sup> Während M. DOUŠA unter Verwendung eines klassischen HILIC-Systems primär auf einen Verteilungsmechanismus schloss, beschreibt Z. WU, dessen Arbeit der ZIC-HILIC zuzuordnen ist, Adsorption als vorherrschend mit Anteilen an hydrophilen und elektrostatischen Wechselwirkungen.<sup>[79,80]</sup>

Von den Messergebnissen der Variation des Eluenten wird häufig eine Erkenntnis über das Trennprinzip abgeleitet. In der HILIC wird mit Acetonitrilanteilen des Eluenten über 60 % gearbeitet.<sup>[78]</sup> In diesem Bereich wird mit steigendem Modifieranteil ein Anstieg der logarithmierten Retentionsfaktoren beobachtet.<sup>[73]</sup> Hinweise auf u-förmige Kurven zeigten sich auch bei der Auftragung der Retention von Proteinen und Peptiden gegen den Acetonitrilanteil unter Verwendung von RP-Säulen.<sup>[76]</sup> Eine empirische Erklärung lieferten BJ *et al.* damit, dass die Polarität des Eluenten in Bezug auf die Polarität der stationären Phase bestimmt, ob es sich um ein „normales“ oder „umgekehrtes“ Retentionsverhalten handelt.<sup>[81]</sup> Die U-Form wurde von MARTEL *et al.* mit hydrophober, RP-artiger Retention bei geringen und hydrophilen Wechselwirkungen bei hohen Modifieranteilen begründet, während der Ionenaustausch bei jeglicher Zusammensetzung auftritt.<sup>[82]</sup> Auch mit steigender Eluentenkonzentration werden in der Regel zunehmende Retentionszeiten beobachtet, wofür Y. GUO und S. GAIKI zwei unterschiedliche Erklärungen liefern.<sup>[73,77]</sup> Durch den hohen organischen Anteil des Eluenten werden die Ionen in die Wasserschicht getrieben, was entweder deren Volumen oder deren Hydrophilie vergrößert und eine Erhöhung der Retentionszeit mit sich bringt.<sup>[73]</sup> Andererseits kann die Retentionszeiterhöhung daraus resultieren, dass die erhöhte Ionenkonzentration die repulsiven Wechselwirkungen zwischen Analyt und stationärer Phase minimiert.<sup>[77]</sup>

### 2.4.2. Kommerzielle zwitterionische Säulen für die HILIC

Zwitterionische stationäre Phasen werden kommerziell ausschließlich für den Bereich der HILIC-Anwendungen beworben. Als funktionelle Gruppe finden sich häufig Sulfobetaine: Synchronis HILIC (Thermo-Fisher)<sup>[83]</sup>, Nucleodur HILIC (Macherey Nagel)<sup>[84]</sup>, SeQuant ZIC-HILIC<sup>[85]</sup> und SeQuant ZIC-pHILIC (Merck Millipore)<sup>[86]</sup>.

Tabelle 1: Zwitterionische Säulen.<sup>[83–90]</sup>

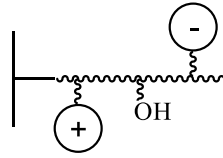
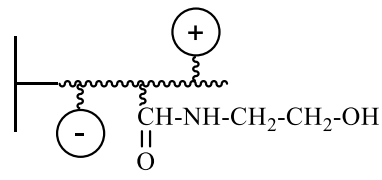
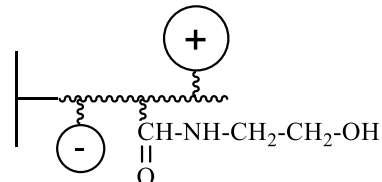
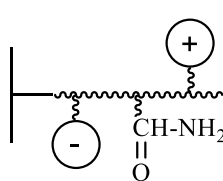
Hersteller	Name	Ladungsbeschreibung
Macherey-Nagel	Nucleodur®HILIC	Ammonium-Sulfonsäure-Ligand
Merck Millipore	SeQuant®ZIC®-HILIC	Sulfobetain
	SeQuant®ZIC®-pHILIC	
	SeQuant®ZIC®-cHILIC	Phosphocholin
OSAKA SODA	PC HILIC	Phosphocholin
SIELC Technologies	Obelisc™ R	
	Obelisc™ N	
Thermo Scientific	Synchronis™ HILIC	Sulfobetain
		

Neben den sulfobetainfunktionalisierten Materialien bieten OSAKA SODA mit der PC HILIC<sup>[89]</sup> und Merck Millipore mit SeQuant ZIC-cHILIC<sup>[87]</sup> Säulen mit phosphocholinfunktionalisiertem Material an. Bis auf Merck Millipores SeQuant ZIC-pHILIC basieren alle auf dem Markt befindlichen zwitterionischen Säulenmaterialien auf

dem Trägermaterial Kieselgel, weshalb die pH-Stabilität in der Regel von pH 2 bis 8 attestiert wird.<sup>[83]</sup> In Tabelle 1 sind die zwitterionischen Säulen mit Ladungsbeschreibung nach Hersteller aufgelistet.

Nicht jeder Hersteller legt offen, welche Funktionalität seine stationären Phasen tragen. So bietet SIELC zwei zwitterionische Säulen an, die sich in ihrer Ladungsanordnung unterscheiden. Obelisc R besitzt eine Ladungsanordnung wie sulfobetainfunktionalisierte Materialien, während die Ladungsanordnung der Obelisc N denen der Phosphocholin verwendenden Säulen ähnelt.<sup>[90]</sup> Diese beiden letzten Beispiele für zwitterionische kommerzielle Säulen werden auch für RP-, NP- und IE-Anwendungen eingesetzt.<sup>[90]</sup>

Tabelle 2: Zwitterionische Säulen mit zusätzlicher HILIC-Funktionalität.<sup>[91]</sup>

Hersteller	Name	Ladungsbeschreibung
HILICON	iHILIC-(P) Classic	 $-N(CH_3)_2^+$ $-SO_3^-$
	iHILIC-Fusion	 $-SO_3^{*-}$ und $-PO_4^-$ $-N(CH_3)_3^+$
	iHILIC-Fusion(+)	 $-SO_3^-$ $-N(CH_3)_3^+$
	iHILIC-Fusion(P)	 $-PO_4^-$ $-N(CH_3)_3^+$

\*Annahme; Quelle besagt  $-SO_4^-$

Ein weiterer Hersteller von HILIC-Säulen mit zwitterionischem Charakter ist die Firma HILICON (s. Tab. 2). Sie bietet zwitterionische Säulen an, welche neben positiver und negativer Ladungen Diole, Hydroxylamide oder Amide tragen.<sup>[91]</sup> Diese Funktionalitäten sind auch ohne zwitterionischen Charakter typisch für HILIC-Anwendungen. In dieser Form kombinierter HILIC-Materialien bietet die Firma HILICON mit den Säulen iHILIC-Fusion, iHILIC-Fusion(+) und iHILIC-Fusion(P) eine Reihe zwitterionischer Materialien mit negativer innenliegender und positiver außenliegender Ladung an.<sup>[91]</sup> Die Materialien der iHILIC-Fusion und iHILIC-Fusion(+) basieren auf Kieselgel, während das Material iHILIC-Fusion(P) polymerbasiert ist.<sup>[91]</sup> Die iHILIC-(P) Classic basiert auf einem Diol-Polymer, welches positive Ladungen in Form von verketteten Dimethylammoniumresten  $-N^+(CH_3)_2-$  und negative Ladungen in Form von Sulfonsäureresten  $-SO_3^-$  trägt.<sup>[91]</sup> Über das stöchiometrische Verhältnis der ladungstragenden Gruppen zueinander und die genaue Struktur sind für die Produkte der Firma HILICON keine Informationen bekannt. Die Firma Dichrom, welche auf den Vertrieb von Chromatographieprodukten spezialisiert ist, empfiehlt iHILIC-Fusion für neutrale und kationische Verbindungen, während iHILIC-Fusion(+) für anionische Verbindungen geeigneter sei.<sup>[92,93]</sup>

### 3. Radikalische Atomtransferpolymerisation

Die radikalische Atomtransferpolymerisation wird der lebenden bzw. kontrollierten, radikalischen Polymerisation (*engl. controlled/living radical polymerization, LRP*) zugeordnet.<sup>[94]</sup> ATRP kombiniert die Vorteile der radikalischen und der ionischen Polymerisation. Die radikalische Polymerisation kennzeichnet sich durch eine hohe Toleranz der propagierenden Spezies gegenüber vieler funktioneller Gruppen, durch moderate Reaktionstemperaturen und -zeiten, sowie durch die Anwendbarkeit auf eine Vielzahl von Monomeren.<sup>[95]</sup> Bis zur Entwicklung der ATRP zur Jahrtausendwende konnte eine lebendige Polymerisation, die schnelle Initiation und eine vernachlässigbare Anzahl an Kettenabbrüchen kombiniert, nur über die ionische Polymerisation umgesetzt werden.<sup>[95]</sup> Hiermit konnten niedrige Polydispersitäten und vorberechnete Molekulargewichte erreicht werden.<sup>[95,96]</sup> Um über die radikalische Polymerisation dieselben Vorteile zu generieren, muss der Anteil der Kettenabbruchreaktionen gering und die Initiation quantitativ gehalten werden.<sup>[95,97]</sup>

#### 3.1. Reaktionsmechanismus

K. MATYJASZEWSKI und J. WANG gelang diese Unterdrückung der Kettenabbrüche bei quantitativer Initiation mit der Weiterentwicklung der radikalischen Atomtransferaddition (*engl. atom transfer radical addition, ATRA*) zu der Methode ATRP.<sup>[98]</sup> Die grundlegende Reaktion der ATRA ist in Abbildung 13 dargestellt.

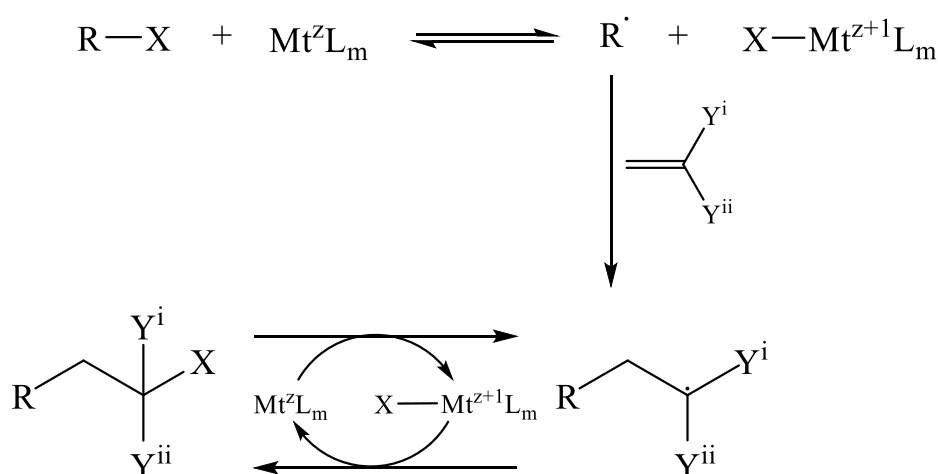


Abbildung 13: Reaktionsschema der ATRA.



Hierbei wird das Halogen X von einem geeigneten Ligand-Metall-Komplex  $Mt^ZL_m$  extrahiert, wodurch sich die Oxidationszahl des Metallzentrums um eins erhöht und das Radikal  $R\cdot$  entsteht. Diese aktive Spezies addiert an eine vinylische Gruppe, wodurch das Radikal auf den  $\beta$ -Kohlenstoff des Vinyls übergeht. Der Metallkomplex überträgt infolgedessen das Halogen auf die aktive Spezies unter Bildung des Produkts und Rückbildung des ursprünglichen Katalysatorsystems. Diese Addition bildet die Basis für die ATRP.<sup>[99]</sup> Das Reaktionsschema der ATRP ist in Abbildung 14 dargestellt.

Alle der LRP zugeordneten Methoden basieren auf einer schnellen, dynamischen Gleichgewichtseinstellung zwischen einer geringen Menge an freien Radikalen und einer Mehrheit an ruhender Spezies.<sup>[94,100–103]</sup>

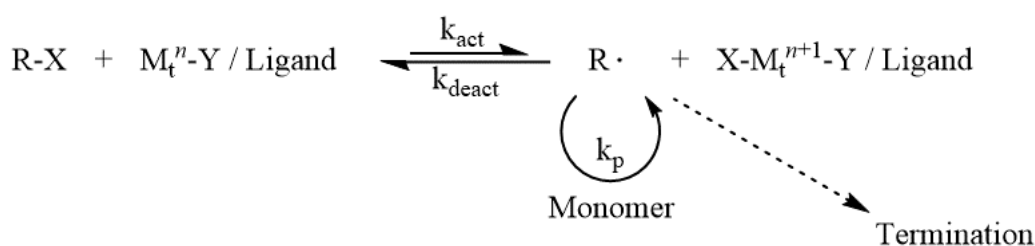


Abbildung 14: Reaktionsschema der ATRP.

Analog zur ATRA erfolgt die Bildung der Radikale  $R\cdot$  durch einen reversiblen Redoxprozess, währenddessen der Übergangsmetallkatalysatorkomplex in Folge einer Ein-Elektron-Übertragung oxidiert wird und dieser gleichzeitig ein Halogen der ruhenden Spezies abstrahiert. Der Atomtransfer bildet den Schlüsselschritt der ATRP, wobei die Geschwindigkeitskonstante der Aktivierung  $k_{act}$  deutlich kleiner ist als die der Deaktivierung  $k_{deact}$ . Der Quotient dieser Konstanten bildet die Gleichgewichtskonstante  $K_{ATRP}$ , deren Größenordnung die Polymerisationsrate bestimmt. Die Lage des Gleichgewichts ist sowohl von aktiver und ruhender Spezies abhängig, als auch vom Übergangsmetallkatalysator. Die Propagation erfolgt analog zur konventionellen radikalischen Polymerisation. Ihr wird die Geschwindigkeitskonstante  $k_p$  zugeordnet. Weniger als 5 % der Ketten werden während der kurzen, initialen, nicht stationären Polymerisationsphase durch Rekombination oder Disproportionierung terminiert. Das

Kettenwachstum der ATRP ist durch schnelle Initiation und schnelle reversible Deaktivierung sehr gleichmäßig.<sup>[94]</sup>

Der Katalysator bestimmt die Austauschdynamik zwischen ruhender und aktiver Spezies, sowie die Gleichgewichtslage des Atomtransfers. Aus dem oben beschriebenen Mechanismus ergibt sich für den Katalysator die Anforderung zweier möglicher, benachbarter Oxidationsstufen des Übergangsmetalls. Des Weiteren sollte der Katalysator durch die Liganden eine starke Stabilisierung erfahren und eine Affinität zu Halogeniden aufweisen, sowie die Möglichkeit bieten diese selektiv in seiner Koordinationssphäre aufnehmen zu können. Geeignete Übergangsmetalle stellen unter anderem Eisen, Rhenium, Molybdän, Rhodium, Chrom, Nickel, Ruthenium und Palladium dar. Am häufigsten wird aufgrund der großen Anwendungsbreite und der vergleichsweise niedrigen Kosten jedoch Kupfer als Katalysatormetall verwendet, so auch in der vorliegenden Arbeit.<sup>[94]</sup>

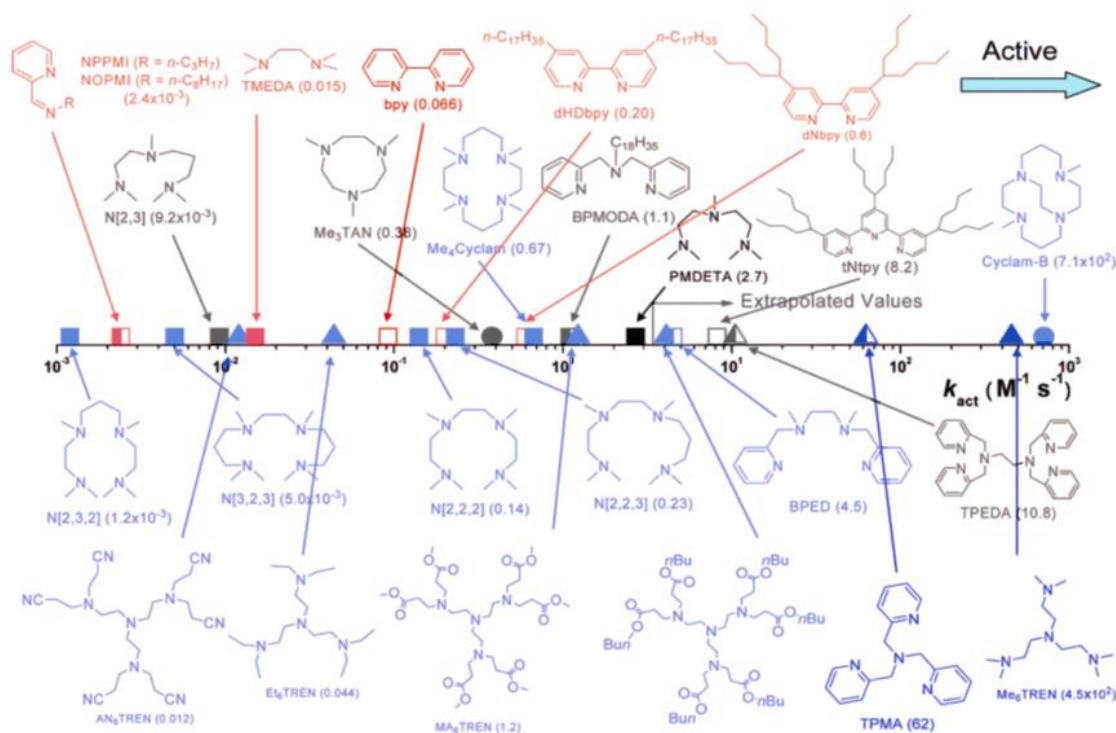


Abbildung 15: Aktivierungskonstanten der für ATRP verwendeten Kupferliganden;  
Initiator:  $\alpha$ -Bromisobuttersäure-ethylester; Lösungsmittel: ACN;  
Reaktionstemperatur: 35°C.<sup>[104] (modifiziert)</sup>

Da Kupfer häufig Anwendung findet, ist für dieses Übergangsmetall eine Reihe an geeigneten Liganden bekannt, welche in Abbildung 15 aufsteigend nach ihrer Aktivierungsgeschwindigkeitskonstanten dargestellt sind. Die bevorzugte Koordinationszahl in Kupfer-Amin-Komplexen von  $\text{Cu}^{\text{I}}$  ist 4, während  $\text{Cu}^{\text{II}}$  die Koordinationszahl 5 bevorzugt.<sup>[105]</sup> Die Koordination des Kupfers ist am Beispiel des Liganden *N,N,N',N'',N''*-Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA) in Abbildung 16 dargestellt.

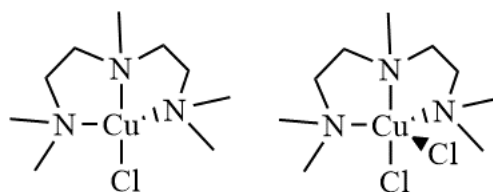


Abbildung 16: Kupferkatalysator mit PMDETA-Ligand.

Als Initiatoren werden Alkylhalogenide verwendet, wobei Chloride und Bromide am besten zur Kontrolle des Molekulargewichts geeignet sind. Aber auch Iodide und Pseudohalogenide finden Anwendung. Fluoride können nicht verwendet werden, da eine homolytische Spaltung aufgrund ihrer starken Fluor-Kohlenstoffbindung nicht möglich ist.

Durch ein selektiv und schnell zwischen Kette und Komplex wanderndes Halogen werden wohldefinierte Polymere mit enger Molekulargewichtsverteilung erhalten. Die Anzahl der Ketten entspricht bei schneller Initiation und vernachlässigbarer Termination der anfänglichen Initiatorkonzentration.<sup>[94]</sup> In Abbildung 17 sind diverse Initiatoren in Reihenfolge ihrer Geschwindigkeitskonstanten der Aktivierung dargestellt.<sup>[106]</sup>

Für die ATRP wurde bereits eine Reihe von Monomeren etabliert. Jedem Monomer kann hierbei trotz gleicher Reaktionsbedingungen eine eigene Gleichgewichtskonstante  $K_{eq}$  und somit eine spezifische Radikalpropagationsrate zugeordnet werden. Als Monomere werden unter anderem Styrole, Acrylate, Acrylnitrile und –amide verwendet, welche durch ihre Substituenten die Radikale der aktiven Spezies stabilisieren.<sup>[94]</sup>

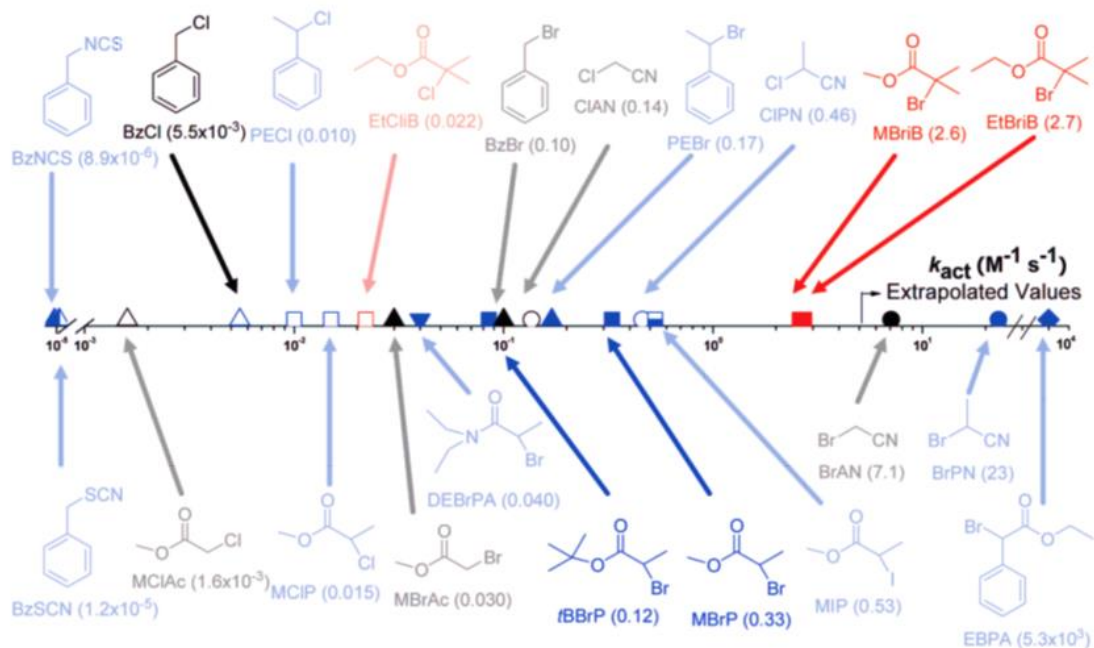


Abbildung 17: Für die ATRP verwendete Initiatoren aufsteigend nach den Geschwindigkeitskonstanten ihrer Aktivierung; Katalysatorsystem:  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}/\text{PMDETA}$  ( $\text{X} = \text{Br}$  oder  $\text{Cl}$ ); Lösungsmittel:  $\text{ACN}$ ; Reaktionstemperatur:  $35^\circ\text{C}$ .<sup>[106(modifiziert)]</sup>

Eine höhere Reaktionstemperatur fördert zwar die Löslichkeit des Katalysators und die Propagation im Vergleich zur Termination, jedoch geht mit einer Temperaturerhöhung eine Zunahme der Nebenreaktionen einher. Des Weiteren kann ein Zerfall des Katalysators auftreten. Als Nebenreaktionen können beispielsweise Eliminierungen eines Halogenwasserstoffs oder Kettentransfers auftreten. Eine weitere mögliche Nebenreaktion bei der Verwendung von Benzylhalogeniden als Initiatoren ist die nucleophile Substitution an dieser Stelle durch Amine. Diese wurde von V. COESSENS und K. MATYJASZEWSKI unter Verwendung von Halogen-Methacrylaten und einem Katalysatorsystem aus  $\text{CuBr}$  und  $\text{PMDETA}$  untersucht. Sie kamen zu dem Schluss, dass die Nebenreaktion mit  $\text{PMDETA}$  für das verwendete System nicht relevant ist.<sup>[107]</sup>

Ein Lösungsmittel ist in der ATRP nicht immer notwendig, jedoch kann die Zugabe polarer Lösungsmittel wie Wasser die Polymerisation fördern. Im Fall von in Monomer unlöslichen Produkten sind sie unumgänglich. Das Lösungsmittel sollte weder an Nebenreaktionen partizipieren noch den Kettentransfer auf sich erlauben. Des Weiteren

sollte die Vergiftung des Katalysatorsystems durch das Lösungsmittel ausgeschlossen werden.<sup>[94]</sup>

Die Anwendbarkeit der Katalysatoren Cu/Tris(2-pyridylmethyl)amin (TPMA), Cu/Tris[2-(dimethylamino)ethyl]amin (Me<sub>6</sub>TREN) und Cu/PMDETA unter Verwendung von Wasser als Lösungsmittel, wie es für die in der vorliegenden Arbeit behandelte Fragestellung aufgrund des Lösungsverhaltens der Monomere unabdingbar ist, wurde von FANTIN *et al.* eingehend untersucht.<sup>[108]</sup> Unter eATRP-Bedingungen wurde als Initiator 2-Hydroxyethyl-2-bromo-2-methylpropanoat und als Monomer Polyethylenglycolmethyl-ethermethacrylat genutzt. Anhand der Parameter Salzkonzentration, pH-Wert und  $\Delta E$  konnten sie Bereiche für die Katalysatorsysteme definieren, in denen eine kontrollierte Reaktion unter den gegebenen Bedingungen abläuft (s. Abb. 18).

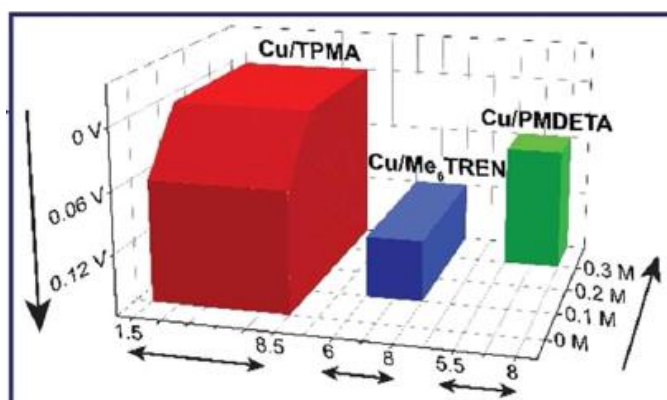


Abbildung 18: Katalysatorsysteme im wässrigen Milieu.<sup>[108]</sup>

### 3.2. Anwendungsbereiche der ATRP

Seit 2002 hat die ATRP den Einzug in die kommerzielle Polymerproduktion in Europa, Japan und den USA gehalten.<sup>[97]</sup> Durch diese Technik können den Materialien gezielt eine Reihe von Eigenschaften verliehen werden, beispielsweise in Hinblick auf gesteigerte Hydrophilie, Leitfähigkeit oder antibakterielle Eigenschaften.<sup>[109]</sup> Die Polymere finden häufig Anwendung als Additive für Öle<sup>[110]</sup>, als Bindemittel in Dichtmassen<sup>[111]</sup> und Schmiermitteln<sup>[112]</sup>. Durch die hohe Toleranz der Reaktion gegenüber unterschiedlichsten Funktionalitäten bei präziser Kontrolle der Architektur

eröffnet die ATRP die Möglichkeit, physikalische Materialeigenschaften zu optimieren.<sup>[113]</sup> Neben beispielsweise der Pigmentstabilisierung in dispersen Systemen<sup>[114,115]</sup> findet diese Polymerisationstechnik auch Anwendung in der Oberflächenfunktionalisierung.<sup>[116]</sup>

Während sich die ATRP in der Materialwissenschaft großer Beliebtheit erfreut, finden sich deutlich weniger Publikationen zur Anwendung dieser in Bezug auf die Synthese stationärer Phasen für die Chromatographie. 1997 brachten D. XIAO und M. WIRTH mittels ATRP einen Polyacrylamidfilm auf Kieselgel auf und zeigten durch die Separation von Proteinen mittels Größenausschluss, dass die Porenstruktur intakt blieb.<sup>[117]</sup> Zehn Jahre später veröffentlichten MCCARTHY *et al.* eine Arbeit zur ATRP-Synthese metallhaltiger Nanopartikel auf der Oberfläche nicht poröser Silicapartikel.<sup>[118]</sup> Diese stationäre Phase fand Verwendung zur Trennung von Prionpeptiden und Proteinen mittels Metallaffinitätschromatographie.<sup>[118]</sup> Weitere Anwendungen mittels ATRP funktionalisierter Oberflächen zur Trennung und Aufreinigung von Proteinen folgten.<sup>[119]</sup> Zur selben Zeit publizierten TUNCEL *et al.* die erste Anwendung, die der Ionenaustauschchromatographie zugeordnet werden konnte.<sup>[120]</sup> Als ladungstragendes Monomer wurde 3-Sulfopropylmethacrylat unter Verwendung des Katalysatorsystems Cu/BiPy auf ein polymethacrylatbasiertes poröses Trägermaterial aufgebracht.<sup>[120]</sup> Das resultierende Material wurde wiederum zur Proteintrennung genutzt wie die meisten auf Polymer basierenden stationären Phasen, die mittels ATRP funktionalisiert wurden.<sup>[121]</sup> Auch kieselgelbasierte Phasen werden oft für die Trennung von Proteinen eingesetzt; die hier angewandten Trennmethoden sind jedoch die RP-HPLC und die HILIC.<sup>[120,122]</sup> Eine weitere Verwendung eines negativ geladenen Monomers zeigten WEI *et al.* in der Darstellung eines *mixed mode*-Materials aus Natriumvinylbenzylsulfonat und Styrol auf Kieselgelbasis. Dieses Material weist bei der Trennung von Aminen und Anilinen sowohl Ionenaustausch- als auch RP-Retentionsmechanismen auf.<sup>[123]</sup> In der Literatur finden sich insgesamt nur wenige Beschreibungen der Synthese von Ionenaustauschern mittels ATRP und deren Charakterisierung.<sup>[124]</sup> Für die Verwendung positiv geladener Monomere zur Synthese stationärer Ionenaustauschphasen findet sich lediglich ein Beispiel in der Membranchromatographie.<sup>[125]</sup>

#### 4. Anwendung der ATRP zur Funktionalisierung stationärer Phasen

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Darstellung hochkapazitiver zwitterionischer stationärer Phasen unterschiedlicher Ladungsarchitektur, um den Einfluss der Ladungsanordnung auf den ZIC-Retentionsmechanismus zu untersuchen. Wie in dem Kapitel 2.3.2. dargelegt, bieten RDRP-basierte Methoden ein vielversprechendes Werkzeug, um zwitterionische Polymere darzustellen, weshalb in der vorliegenden Arbeit ATRP-Techniken Anwendung fanden, um hochkapazitive zwitterionische Austauscher-materialien zu synthetisieren.

Erste Versuche zur Funktionalisierung stationärer Phasen für die Chromatographie mittels ATRP wurden im Arbeitskreis SEUBERT bereits im Rahmen vorangegangener Arbeiten durchgeführt.<sup>[126,18]</sup> Hieraus ging hervor, dass ATRP-Funktionalisierungen auch auf Poly-DVB/EVB mit geringem Anteil an VBC anwendbar sind. In Abbildung 19 ist die allgemeine Reaktionsgleichung der ersten Funktionalisierungen dargestellt, wobei PMDETA als Ligand Anwendung fand und ein Ethanol-Wassergemisch als Lösungsmittel genutzt wurde.<sup>[126]</sup> Als Monomere wurden sowohl klassische Anionenaustauschfunktionen wie VB-DEMA als auch Sulfobetaine eingesetzt.<sup>[18, 126]</sup>

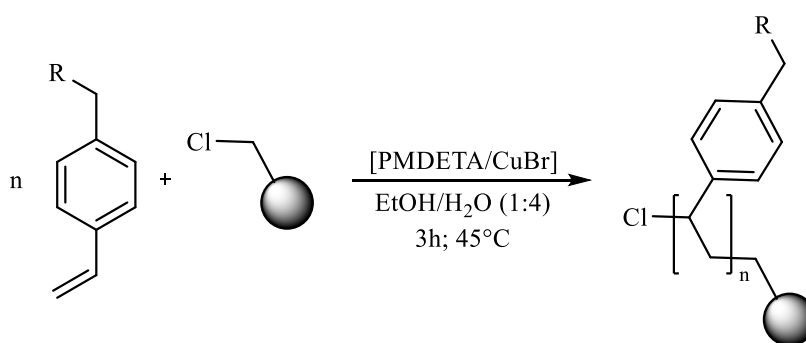


Abbildung 19: Allgemeine Reaktionsgleichung der ersten Funktionalisierungen mittels ATRP im Arbeitskreis SEUBERT.<sup>[126]</sup>

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Reaktionen basierten zunächst auf dem oben dargestellten Schema. Da es sich bei der ATRP auf Polymer um eine Synthese handelt, die aufgrund ihrer Komponenten in der Theorie mehr als nur eine Reaktion zulässt, ist eine Verifizierung der Funktionalisierungsmethode nötig. Allein das Ergebnis, dass eine Reaktion stattgefunden hat, ist als Beweis dafür, dass Ladungsneutralität vorliegt, nicht belastbar. Die direkten Festkörperanalysenmethoden wie beispielsweise

IR-Spektroskopie oder Rasterelektronenmikroskopie (REM) bieten keine Möglichkeit, die Oberflächenstruktur detailgetreu in atomarer Größenordnung abzubilden.

Um die Einflüsse der unterschiedlichen Komponenten der Reaktion abschätzen zu können, wurde systematisch jeweils unterschiedliche Komponenten ausgelassen. Die ausgelassenen Komponenten sind in der Tabelle 3 mit einem „O“ gekennzeichnet. Alle verwendeten Komponenten sind mit einem „X“ versehen. In Tabelle 3 stellt die Testnummer 1 den Bezugspunkt ohne Auslassungen dar. Weiterhin sind die Testreihen unter Betrachtung der Komponenten Monomer, CuBr, der Ligand PMDETA und Schutzgas in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3: Testreihe auf Poly-DVB/EVB mit 2 % VBC-Anteil.

Testnr.	Monomer	CuBr	Ligand	Schutzgas	Kapazität	
					S / $\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$	N / $\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$
1	X	X	X	X	753	1249
2	X	X	X	O	832	1049
3	X	X	O	X	12	253
4	X	O	O	X	107	346
5	X	O	X	X	1	428
6	O	X	X	X	0	246

Da mittels Elementanalytik nachvollzogen werden kann, ob sich sowohl Stickstoff- als auch Schwefelgehalt des Polymers infolge der Reaktion verändert haben, wird als Testmonomer jeweils 4-Vinylbenzyltrimethylammoniumpropansulfonat eingesetzt. Somit sollten infolge einer Funktionalisierung Schwefel- und Stickstoffgehalt um dieselbe Stoffmenge zunehmen. Bei dem Trägermaterial handelt es sich um Poly-DVB/EVB mit 2 % VBC-Anteil, welches als Initiator dient. In Tabelle 3 sind die Ergebnisse der ersten Testreihe zu sehen. Um den Einfluss des Initiators auf die Synthese zu testen, wurde die Funktionalisierung des Weiteren auf Poly-DVB/EVB ohne VBC-Anteil und somit ohne Initiator durchgeführt (s. Tab. 4).



Tabelle 4: Test auf Poly-DVB/EVB ohne Initiator.

Testnr.	Monomer	CuBr	Ligand	Schutzgas	Kapazität	
					S / $\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$	N / $\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$
7	X	X	X	X	344	596

Aus Tabelle 3 ist ersichtlich, dass das Katalysatorsystem bestehend aus dem Liganden PMDETA und Kupfer(I)-bromid katalytische Wirkung besitzt. Weder mit nur einer Komponente (Testnr. 3 & 5) noch gänzlich ohne Katalysatorsystem (Testnr. 4) können die Kapazitäten der Funktionalisierung der Testnummer 1 erreicht werden. Obwohl das Arbeiten unter Schutzgasbedingungen essentiell sein sollte, scheint die Expositionsdauer durch den Luftsauerstoff die Reaktion innerhalb der gewählten Zeitskala der Reaktion nicht maßgeblich zu beeinflussen. Die Testnummern 1 und 2 unterscheiden sich nicht signifikant in ihren Elementgehalten. So liegt die Vermutung nahe, dass die Oxidation des Kupferbromids langsamer ist als die betrachtete Reaktion. Die Reaktion in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer wird in Kapitel 4.3.2. näher betrachtet.

Neben dem Katalysatorsystem sollte auch der Initiator essentiell für das Gelingen der Funktionalisierung sein. Ein Vergleich der Testnummern 1 und 7 hingegen zeigt, dass auch ohne Initiator eine Funktionalisierung unter den gegebenen Reaktionsbedingungen gelingt. Die Kapazität unter Verwendung von Poly-DVB/EVB als Trägermaterial ist hingegen geringer als unter Verwendung desselben mit 2 % VBC-Anteil und entspricht etwa dem Doppelbindungsanteil des Poly-DVB/EVB von  $600 \frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$ .<sup>[20,127]</sup> Eine Nebenreaktion über diese Funktionalität des Trägermaterials sowie der Einfluss des Initiators wird in dem Kapitel 4.3. untersucht.

Auffällig sind die großen Differenzen zwischen den Schwefel- und Stickstoffwerten, welche denselben Betrag aufweisen sollten. Dieser Trend ließ sich bei einer Reihe unterschiedlich stark mit Sulfobetainen funktionalisierter Trägermaterialien beobachten (s. Abb. 20Abbildung 20). Hierfür kommen drei Gründe infrage:

- Verunreinigtes Monomer
- Nebenreaktionen über den Liganden
- Elementanalytische Methode

Die Verunreinigung durch das Monomer konnte aufgrund von  $^1\text{H}$ -NMR-Analytik und RP-HPLC-ESI-Messungen ausgeschlossen werden. Hingegen bestätigten sich sowohl im Hinblick auf eine Nebenreaktion über den Liganden PMDETA sowie auf die Bestimmung der Elementgehalte selbst die Vermutungen. Daher werden diese Punkte jeweils in einem eigenständigen Kapitel behandelt (s. Kap. 4.1. und 4.2.).

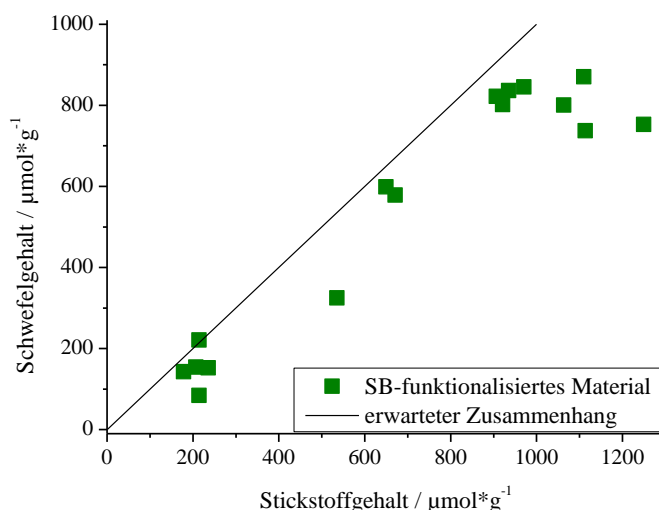


Abbildung 20: Auftragung des Schwefel- gegen den Stickstoffgehalt sulfobetainfunktionalisierter Trägermaterialien.

In den Kapiteln 4.3. und 4.4. wird die Synthese im Hinblick auf das Maß der Kontrollierbarkeit der radikalischen Polymerisation untersucht, soweit dies unter Verwendung der Trägermaterialien möglich ist. Das letzte Unterkapitel bezüglich der Synthesemethode der Austauschermaterialien widmet sich der Prüfung der Leistungsfähigkeit dieser unter den Gesichtspunkten der Peaksymmetrie und Bodenzahlen. Hierfür wurden klassische Anionen- und Kationenaustauscher synthetisiert und charakterisiert (s. Kap. 4.6.).

#### 4.1. Elementanalytik

Eines der wichtigsten zu bestätigenden Kriterien eines zwitterionischen Polymers bildet die Ladungsneutralität. Unter Verwendung von Sulfobetainmonomeren sollte der Stickstoffgehalt dem Anteil positiver Ladungen und der Schwefelgehalt dem Anteil negativer Ladungen auf dem Trägermaterial entsprechen. Das 1:1-Verhältnis dieser beiden Elemente kann mittels Elementanalytik überprüft werden. Da dies wie eingangs beschrieben nicht der Fall ist, wird neben der Prüfung auf mögliche Nebenreaktionen die elementanalytische Methode untersucht.

Um Messungenauigkeiten durch den CHN(S)-Analysator ausschließen zu können, wurden zunächst schwefel- und stickstoffhaltige, kommerziell verfügbare Verbindungen hoher Reinheit gemessen. Informationen zu den Messungen und den verwendeten Geräten finden sich in Kapitel 8.3.1.5.. Die Testsubstanzen sind in Abbildung 21 dargestellt.

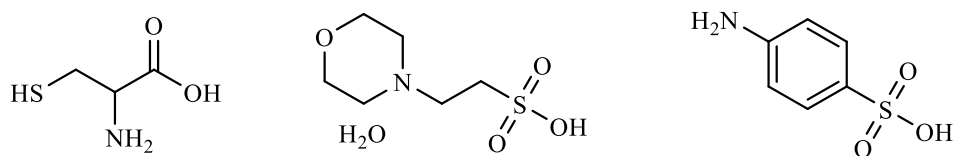


Abbildung 21: Testsubstanzen: Cystein (links), Sulfanilsäure (rechts) und 2-Morpholinoethansulfonsäure\*H<sub>2</sub>O (mitte).

Tabelle 5: Elementanalysen der Testverbindungen (theoretische Werte).

	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>S</b>	<b>N</b>	<b>N-S</b>
	/%	/%	/%	/ $\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$	/ $\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$
<b>Cystein</b>	29,90	5,73	26,90	8392	-80
	(29,74)	(5,82)	(26,46)	(11,56)	
<b>2-Morpholino-ethansulfon-säure*H<sub>2</sub>O</b>	33,80	7,09	14,37	4482	139
	(33,79)	(7,09)	(15,03)	(6,57)	
<b>Sulfanilsäure</b>	41,66	4,13	18,48	5764	-172
	(41,61)	(4,07)	(18,51)	(8,09)	

Die Elementanalyse in Tabelle 5 zeigt für Cystein und die Sulfanilsäure keine erhöhten Stickstoffwerte, sondern sogar erhöhte Schwefelwerte. Die Elementanalyse des Monohydrats der 2-Morpholinoethansulfonsäure zeigt einen höheren Stickstoff- als Schwefelgehalt, der sich jedoch auf eine Unterbestimmung des Schwefels zurückführen lässt. Diese Substanz weist durch die Sulfonsäure und das tertiäre Amin die größte Ähnlichkeit der drei untersuchten Stoffe zu einem Sulfobetain auf. Aufgrund dessen wurden diese Verbindung und zwei kommerziell erworbene Sulfobetaine, die in Abbildung 22 dargestellt sind, mehrfach analysiert, um gegebenenfalls eine systematische Abweichung feststellen zu können.



Abbildung 22: Ergänzende Testsubstanzen: 3-(*N,N*-Dimethyloctylammonium)-propansulfonat (SB3-8; links) und 3-(*N,N*-Dimethylhexadecylammonium)propansulfonat (SB3-16; rechts).

Tabelle 6: Gemittelte Mehrfachbestimmungen der Sulfobetaine und 2-Morpholinoethansulfonsäure.

	C	H	S		N	N-S
	/%	/%	/%	/ $\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$	/%	/ $\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$
<b>2-Morpholinoethansulfonsäure*H<sub>2</sub>O</b>	33,83 (33,79)	7,06 (7,09)	14,59 (15,03)	4554 (4688)	6,52 (6,57)	4651 (4689)
<b>SB3-8</b>	55,27 (55,88)	10,27 (10,46)	10,67 (11,47)	3332 (3576)	4,97 (5,01)	3547 (3577)
<b>SB3-16</b>	64,01 (64,40)	11,25 (11,58)	7,40 (8,19)	2327 (2555)	3,57 (3,58)	2548 (2555)

In Tabelle 6 sind die Daten der Elementanalyse gemittelt über jeweils fünf Doppelmessungen den theoretisch erwarteten Werten (in Klammern) gegenübergestellt.

Für die Kohlenstoff- und Stickstoffgehalte zeigen sich geringe Abweichungen von den Erwartungswerten von unter 1 %. Die Schwefelwerte liegen hingegen im Mittel 9,7 % unter den Erwartungswerten. Eine elementanalytische Unterbestimmung des Schwefelgehalts ist somit der Grund für die Abweichungen zwischen Schwefel- und Stickstoffgehalten der Testsubstanzen.

In Abbildung 23 sind die Differenz zwischen Stickstoff- und Schwefelgehalt sowie die prozentuale Abweichung der gemessenen Schwefelgehalte vom Erwartungswert gegen den erwarteten Schwefelgehalt aufgetragen. Beide Auftragungen sollten dieselben Ergebnisse zeigen, da jedoch aus den Abweichungen der Wasserstoffgehalte darauf geschlossen werden kann, dass die Verbindungen anteilig als Monohydrat vorliegen, wird nicht ausschließlich die Abweichung des Schwefelgehalts betrachtet.

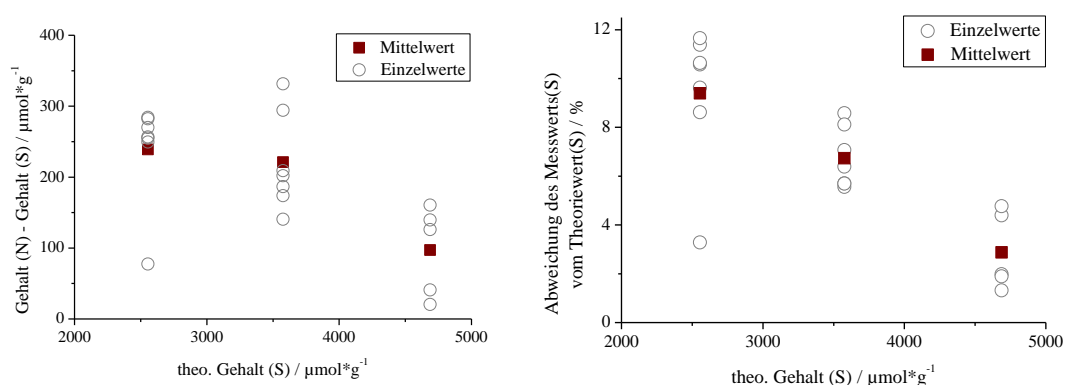


Abbildung 23: Auftragung der Differenz aus Schwefel- und Stickstoffgehalten (links) und der prozentualen Abweichung des Schwefelgehalts gegen den theoretischen Schwefelgehalt (rechts).

Zum einen zeigt sich eine Abhängigkeit der Abweichungen vom theoretischen Schwefelgehalt der Verbindungen. Je geringer der theoretische Schwefelgehalt, desto größer ist der Mittelwert der Differenz aus Schwefel- und Stickstoffgehalt der elementanalytischen Bestimmungen. Zum anderen schwanken die Differenzen und prozentualen Abweichungen in einem Bereich von  $200 \frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$  bzw. 5 %. Aufgrund der breiten Streuung der Einzelmessungen ist eine rechnerische Bereinigung der Elementanalysen nicht ratsam. Zwar scheinen die Mittelwerte der Abweichung des Schwefelgehalts einem linearen Zusammenhang zu folgen, jedoch sollte unter Einbeziehung der Elementanalysen der Monomere 4-Vinylbenzyltrimethylammonio-

propansulfonat, SB3, und 4-Vinylbenzyltrimethylammoniumbutansulfonat, SB4, dieser Zusammenhang als Zufall gewertet werden (s. Abb. 24).

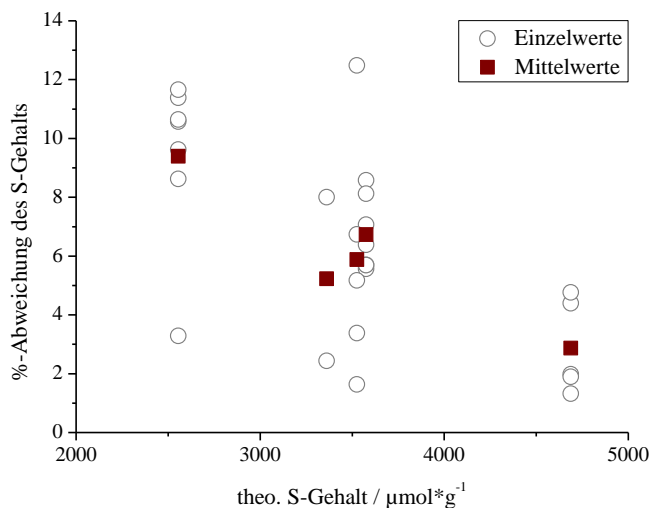


Abbildung 24: Auftragung der prozentualen Abweichung der Schwefelgehalte gegen den theoretischen Schwefelgehalt.

In der Elementanalytik mittels Verbrennung wird den Proben Wolfram(VI)-oxid als Katalysator der Oxidation beigemischt.<sup>[128]</sup> Um die theoretischen Elementgehalte der Sulfobetaine durch die Elementanalyse zu erhalten, wurde den Proben daher zunächst Wolfram(VI)-oxid beigemischt.

Tabelle 7: Elementdaten der Verbrennungen unter Zusatz von Wolfram(VI)-oxid.

	C	H	S		N	N-S
	/%	/%	/%	/ $\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$	/%	/ $\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$
<b>SB3-8</b>	55,75	10,32	10,82	3374	4,97	3547
	(55,88)	(10,46)	(11,47)	(3576)	(5,01)	(3577)
<b>SB3-16</b>	64,24	11,37	7,24	2257	3,56	2541
	(64,40)	(11,58)	(8,19)	(2555)	(3,58)	(2555)

In Tabelle 7 sind die Ergebnisse der Wolframoxidbeimischung zu den beiden Sulfobetainen SB3-8 und SB3-16 zu sehen. Die Verwendung des Katalysators scheint keinen positiven Einfluss auf die Bestimmung der Schwefelmesswerte zu haben, da deren Abweichungen im Bereich der zuvor erzielten Werte liegen (vgl. Tab. 6).

Zwischen den Messungen der Elementanalyse werden sogenannte *run-ins* durchgeführt. Hierbei handelt es sich um Leermessungen, welche dazu dienen, das Verbrennungsrohr von Resten der vorangegangenen Messung zu reinigen. Da eine teilweise Verschleppung der Probe eine Erklärung für die niedrigen Schwefelmesswerte liefern kann, wurden die *run-ins* nach den Messungen aufgezeichnet und deren Ergebnisse zu den vorherigen Messwerten addiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengefasst. Auch hier ergibt sich keine große Veränderung zu den bisherigen Messungen.

Tabelle 8: Elementdaten der Verbrennungen unter Miteinbeziehung der auf die Messungen folgenden *run-ins*.

	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>S</b>		<b>N</b>	<b>N-S</b>
	<i>/%</i>	<i>/%</i>	<i>/%</i>	<i>/ <math>\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}</math></i>	<i>/%</i>	<i>/ <math>\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}</math></i>
<b>SB3-8</b>	55,76	10,13	10,83	3378	5,07	3619
	(55,88)	(10,46)	(11,47)	(3576)	(5,01)	(3577)
<b>SB3-16</b>	64,16	11,16	7,44	2322	3,63	2587
	(64,40)	(11,58)	(8,19)	(2555)	(3,58)	(2555)

Als dritte Möglichkeit zur Optimierung der elementanalytischen Messergebnisse wurden unterschiedliche Substanzen als Vorfaktor eingesetzt. Standardmäßig wird Sulfanilsäure für die Bestimmung des Vorfaktors am Anfang jedes Messtages verwendet. Um geringere Abweichungen von den Theoriewerten durch die Elementanalyse zu erhalten, wurden die Sulfobetaine SB3-16 und SB3-VB als Vorfaktoren getestet. Neben den drei Sulfobetainen wurde jeweils SB-funktionalisiertes Trägermaterial derselben Charge als Probensubstanz verwendet. Die Elementgehalte unter Verwendung unterschiedlicher Vorfaktorsubstanzen sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 9: Elementgehalte unter Verwendung unterschiedlicher Vorfaktorsubstanzen.

	C	H	S		N		N-S
	/%	/%	/%	/ $\frac{\mu\text{mol}}{g}$	/%	/ $\frac{\mu\text{mol}}{g}$	/ $\frac{\mu\text{mol}}{g}$
Vorfaktor SB3-VB							
SB3-8	55,83	10,46	11,73	3660	5,18	3697	37
	(55,88)	(10,46)	(11,47)	(3576)	(5,01)	(3577)	
SB3-16	64,31	11,63	8,12	2533	3,67	2616	83
	(64,40)	(11,58)	(8,19)	(2555)	(3,58)	(2555)	
SB3-VB	58,99	7,464	11,72	3657	5,08	3626	-31
C-SB3-1039/930	77,42	7,902	2,98	930	1,46	1039	109
Vorfaktor Sulfanilsäure							
SB3-8	55,74	10,77	10,97	3420	4,95	3530	109
	(55,88)	(10,46)	(11,47)	(3576)	(5,01)	(3577)	
SB3-16	64,21	11,98	7,59	2367	3,50	2498	131
	(64,40)	(11,58)	(8,19)	(2555)	(3,58)	(2555)	
SB3-VB	58,90	7,69	10,96	3417	4,85	3462	45
C-SB3-1039/930	74,98	7,65	1,4	999	2,40	748	251
Vorfaktor SB3-16							
SB3-8	55,87	10,573	11,815	3685	4,99	3562	-123
	(55,88)	(10,46)	(11,47)	(3576)	(5,01)	(3577)	
SB3-16	64,32	11,73	8,43	2630	3,54	2527	-103
	(64,40)	(11,58)	(8,19)	(2555)	(3,58)	(2555)	
SB3-VB	59,29	11,170	11,170	3483	4,71	3358	-125
C-SB3-1039/930	74,94	7,90	1,39	989	3,07	957	31



Für Sulfanilsäure als Vorfaktorsubstanz ergeben sich die erwarteten Schwefelunterbestimmungen für die Testsubstanzen. Die Differenz aus Schwefel- und Stickstoffgehalt ergibt im Mittel Werte von  $95 \frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$  für die Sulfobetaine. Unter Verwendung des Sulfobetains SB3-16 ergibt sich hingegen eine systematische Überbestimmung des Schwefels mit gemittelten Abweichungen von  $117 \frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$ . Die vergleichsweise besten Werte liefert die Verwendung von SB3-VB als Substanz zur Bestimmung des Vorfaktors. Hier ergibt sich eine gemittelte Differenz der betrachteten Elementgehalte von  $30 \frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$ . Ein Vergleich der Elementgehalte für das funktionalisierte Trägermaterial führt zu dem Schluss, dass SB3-16 als Vorfaktorsubstanz für das vorliegende Problem am geeignetsten ist. Unter Einbeziehung der Ergebnisse des nächsten Kapitels 4.2.1. zum Einfluss des verwendeten Liganden, ist für das funktionalisierte Trägermaterial ein leicht erhöhter Stickstoffgehalt durchaus zu erwarten. Somit wird SB3-VB als Vorfaktorsubstanz bevorzugt eingesetzt, um eine Unterbestimmung des Schwefels bei Sulfobetainen zu minimieren. Insgesamt konnte eine systematische Unterbestimmung der Schwefelgehalte bei der Messung von Sulfobetainen belegt werden und mithilfe einer Vorfaktoranpassung annähernd korrigiert werden. Zu berücksichtigen ist jedoch, dass sowohl die Schwefelgehalte als auch die Stickstoffgehalte der Trägermaterialien je nach Charge unterhalb des Kalibrationsbereichs des CHN(S)-Analysators liegen können.

## 4.2. Katalysatorsystem

Das Katalysatorsystem ist essentiell für die hochkapazitive Funktionalisierung des Trägermaterials. Gleichzeitig sollte es nicht Bildung ladungstragender Funktionalitäten auf dem Polymer verbleiben. Während sich die aminischen Liganden ebenfalls zur Darstellung von Anionenaustauschern eignen, können auch immobilisierte Kupferionen die Ladungsneutralität des Polymers beeinträchtigen. Daher werden in den folgenden beiden Kapiteln einerseits der Einfluss des Liganden und andererseits der Verbleib des Kupfers auf dem Polymer untersucht.

### 4.2.1. Variation des Liganden

Da die Testreihe zeigt, dass auch in Abwesenheit des Monomers Stickstoff auf dem Trägermaterial infolge der Funktionalisierung nachgewiesen werden kann (s. Tab. 3/Tabelle 3), wurde der chromatographische Einfluss dieser Verunreinigung untersucht. Hierfür wurden die Materialien der Synthesen mit und ohne Monomer zur Trennung der Anionen verwendet. Die Bezeichnung der Materialien setzt sich aus dem Trägermaterial, dem verwendeten Monomer sowie den Stickstoff- und Schwefelgehalten (N/S) zusammen. Das „O“ kennzeichnet wiederum die Auslassung der Komponente. In Kapitel 8.7.4. findet sich eine Erläuterung der Benennungssystematik.

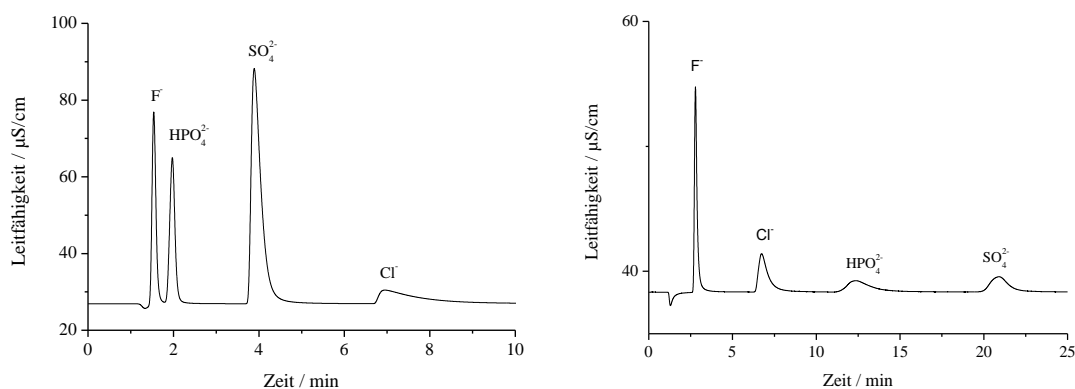


Abbildung 25: Chromatogramme des mittels PMDETA mit SB3 funktionalisierten Materials C-SB3-1192/671 (links) und des Tests in Bezug auf das Monomer C-[o]-246/0 (rechts); Eluent:  $15 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$  Natriumcarbonat +  $1,5 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$  NaOH; Temperatur:  $45^{\circ}\text{C}$ ; Detektion: suppressierte Leitfähigkeitsdetektion; Probenvolumen:  $20 \mu\text{l}$ ; Fluss:  $0,8 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$ ; Analyten: Fluorid, Chlorid (je 2 ppm), Sulfat (10 ppm), Phosphat (20 ppm).

In Abbildung 25 ist das Chromatogramm unter Verwendung des sulfobetain-funktionalisierten Materials C-SB3-1192/671 dem Chromatogramm des zugehörigen Tests C-[O]-246/0, in dessen Synthese kein Monomer Verwendung fand, gegenübergestellt. Das Testmaterial C-[O]-246/0 sollte keine Retention aufweisen, jedoch liegen die Signale der Anionen Fluorid, Sulfat, Hydrogenphosphat und Chlorid basisliniengetrennt vor. Somit muss infolge der Funktionalisierung ein Anionenaustauscher gebildet worden sein. Der Ligand PMDETA kann über seine tertiären Amine mit dem Benzylchlorid einen Anionenaustauscher bilden und scheint so das Retentionsverhalten des zwitterionischen Materials maßgeblich zu beeinflussen. Um ausschließen zu können, dass das Kupferbromid maßgeblich zur Retention beiträgt, wurde der Ligand PMDETA ohne Kupferbromid mit dem Trägermaterial zur Reaktion gebracht. Neben den Reaktionsbedingungen wurde auch die Menge an Ligand zu den vorigen Synthesen vergleichbar gehalten. Die resultierende stationäre Phase zeigt eine ähnliche Selektivität wie das Material C-SB3-1192/671 (s. Abb. 26).

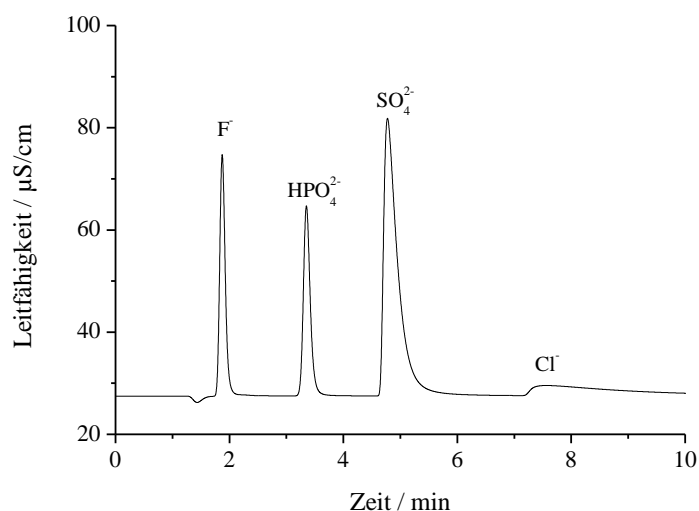


Abbildung 26: Chromatogramm unter Verwendung des Testmaterials C-[O]-357/0-CuBr (Synthese ohne Monomer und CuBr);

Eluent:  $15 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$  Natriumcarbonat +  $1,5 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$  NaOH; Temperatur: 45°C; Detektion: suppressierte Leitfähigkeitsdetektion; Probenvolumen: 20 µl; Fluss:  $0,8 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$ ; Analyten: Fluorid, Chlorid (je 2 ppm), Sulfat (10 ppm), Phosphat (20 ppm).

Die frühe Elution der zweiwertigen Analyten zwischen Fluorid und Chlorid ist somit allein durch Verwendung des Liganden PMDETA realisierbar. Durch die

Funktionalisierung mit dem Sulfobetain verkürzt sich die Retentionszeit jedoch zusätzlich. Durch die Verwendung des Kupferbromids ergibt sich ein geringerer Funktionalisierungsgrad des Trägermaterials durch den Liganden PMDETA, was der Vergleich der Stickstoffgehalte der Phasen C-[O]-246/0 und C-[O]-357/0-~~CuBr~~ zeigt. Das Material C-[O]-357/0-~~CuBr~~, das ohne Verwendung des Kupfersalzes dargestellt wurde, weist einen um  $100 \frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$  höheren Stickstoffgehalt auf. Somit ist der Ligand PMDETA nicht zur Funktionalisierung geeignet, um zwitterionische Austauscher darzustellen. Um eine geeignete Verbindung zu finden, wurden drei weitere, kommerziell verfügbare Liganden getestet: TPMA, 2,2'-Bipyridin (BiPy) und Me<sub>6</sub>TREN (s. Abb. 27).

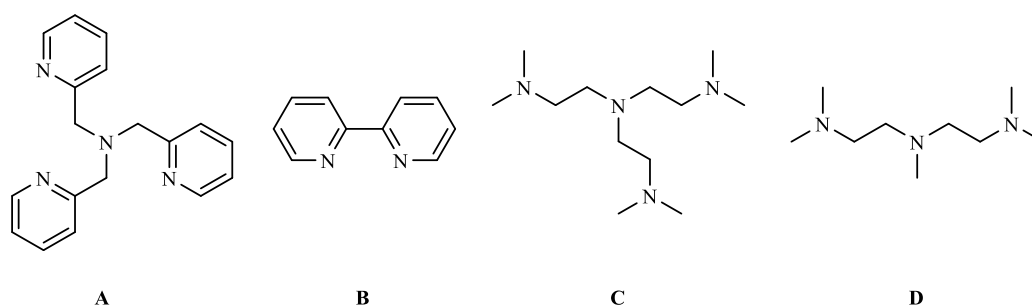


Abbildung 27: Strukturen der Liganden TPMA (A), BiPy (B), Me<sub>6</sub>TREN (C) und PMDETA (D).

Analog zur Überprüfung von PMDETA als brauchbaren Liganden für die Funktionalisierung des Trägermaterials mit dem SB3-Monomer wurden auch die Katalysatorsysteme CuBr/TPMA, CuBr/BiPy und CuBr/Me<sub>6</sub>TREN einerseits mit und andererseits ohne Monomer eingesetzt. Die resultierenden stationären Phasen wurden mittels Elementanalytik untersucht und hinsichtlich ihres Anionenretentionsverhaltens verglichen.

In Abbildung 28 sind die Ergebnisse der Messungen unter Verwendung der vier Katalysatorsysteme dargestellt. Um den Einfluss der unterschiedlichen Liganden auf das resultierende Austauschermaterial zu untersuchen, wurden die Funktionalisierungen des Trägermaterials einerseits mit und andererseits ohne Monomer durchgeführt. Ziel dieses Screenings ist es, ein Katalysatorsystem zu finden, welches einen hohen Funktionalisierungsgrad ermöglicht und gleichzeitig selbst keine Austauschfunktion auf dem Trägermaterial generiert. Der Ligand Me<sub>6</sub>TREN zeigt sowohl unter Einsatz des Monomers SB3, sowie ohne dieses Anionenretention. Somit ähnelt das

Austauschverhalten der stationären Phase, die unter Verwendung des Liganden Me<sub>6</sub>TREN dargestellt wurde, dem Ergebnis unter Verwendung des Liganden PMDETA. Die Tests auf den Einfluss der Liganden TPMA und BiPy zeigen hingegen keine Retention. Während PMDETA und Me<sub>6</sub>TREN somit Anionenaustauscher generieren, scheinen pyridinbasierte Liganden wie TPMA und BiPy keine Austauscherfunktion auf dem Trägermaterial zu generieren. Diese Liganden eignen sich folglich zur Synthese rein zwitterionischer Austauscher, um deren Retentionsverhalten zu analysieren.

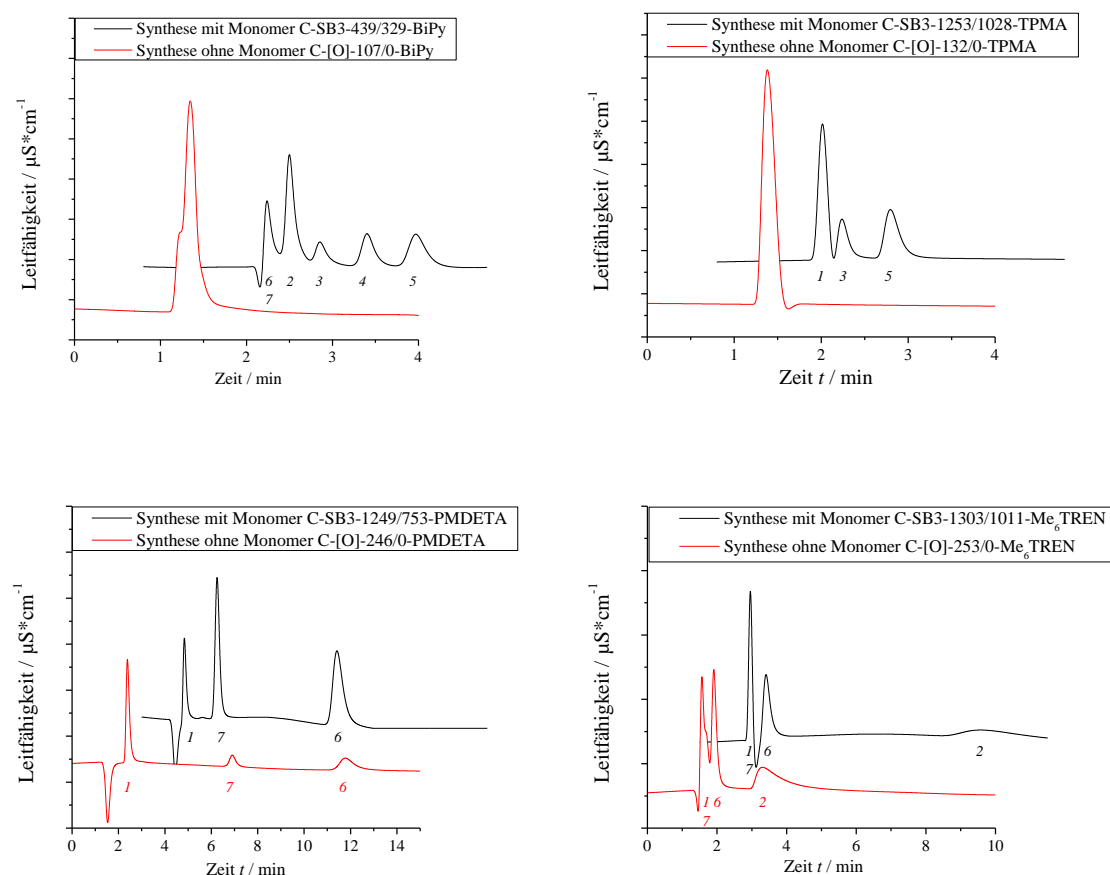


Abbildung 28: Chromatogramme der Trägermaterialien nach SB3-VB-Funktionalisierung im Vergleich zu den jeweiligen Testmaterialien ohne Monomereinsatz unter Verwendung der Liganden BiPy (links oben), TPMA (rechts oben), PMDETA (links unten) und Me<sub>6</sub>TREN (rechts unten); Fluss:  $0,8 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$ ; Eluent:  $7,5 \frac{\text{mmol}}{\text{l}} \text{Na}_2\text{CO}_3 + 0,75 \frac{\text{mmol}}{\text{l}} \text{NaOH}$  (außer BiPy:  $10 \frac{\text{mmol}}{\text{l}} \text{NaAc}$  pH 4,75); Temperatur: 45°C; Detektion: suppressierte Leitfähigkeitsdetektion; Probenvolumen: 20 μl; Analyten: F<sup>-</sup> (2 ppm; 1), Cl<sup>-</sup> (2 ppm; 2), NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (5 ppm; 3), Br<sup>-</sup> (10 ppm; 4), NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (10 ppm; 5), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (10 ppm; 6), HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (20 ppm; 7).

Das zweite Kriterium, welches das gesuchte Katalysatorsystem erfüllen soll, ist die Generierung hoher Kapazitäten. Der Funktionalisierungsgrad der resultierenden Austauschermaterialien wird den elementanalytischen Daten entnommen (s. Tab. 10). Unter Miteinbeziehung dieses Kriteriums kommt für die Synthese hochkapazitiver zwitterionischer Phasen nur der Ligand TPMA in Betracht.

Unter Verwendung des Liganden BiPy kann nur eine geringe Menge an Monomer an der Oberfläche des Trägermaterials im gegebenen Zeitfenster und unter den gegebenen Bedingungen gebunden werden. Eine Begründung hierfür liefern S. SMOLNE und M. BUBACK. Durch Extrapolation zeigten sie, dass die Gleichgewichtskonstante der Bildung des aktiven BiPy/CuBr-Katalysatorsystems in Wasser deutlich höher liegt als in organischen Lösungsmitteln, was eine höhere Abbruchrate begünstigt.<sup>[129]</sup> Die geringe Kapazität des unter Verwendung des Katalysatorsystems CuBr/BiPy funktionalisierten Polymers könnte somit durch das Lösungsmittel begründet sein. Hinsichtlich ihrer Reaktivität sind die Liganden Me<sub>6</sub>TREN und PMDETA zwar vergleichbar mit TPMA, jedoch ist ihre Fähigkeit zur Nebenreaktion ein Ausschlusskriterium.

Tabelle 10: Elementanalytische Daten der Austauschermaterialien unter Verwendung der Liganden mit und ohne Monomer.

	C	H	N	S		
	/%	/%	/%	$/ \frac{\mu\text{mol}}{g}$	/%	$/ \frac{\mu\text{mol}}{g}$
C-SB3-1249/753-PMDETA	77,87	8,10	1,750	1249,1	2,413	752,7
C-[o]-246/0-PMDETA	89,34	7,99	0,345	246,3	0	0
C-SB3-439/329-BiPy	84,54	8,01	0,615	439,0	1,054	328,6
C-[o]-107/0-BiPy	89,94	7,94	0,150	107,1	0	0
C-SB3-1303/1011-Me <sub>6</sub> TREN	76,76	7,92	1,825	1302,6	3,240	1010,5
C-[o]-253/0-Me <sub>6</sub> TREN	89,7	7,82	0,355	253,4	0,111	34,5
C-SB3-1253/1028-TPMA	76,96	7,92	1,755	1252,7	3,295	1027,6
C-[o]-132/0-TPMA	88,36	7,92	0,185	132,1	0	0

Anhand des Funktionalisierungsgrades lassen sich die getesteten Liganden in eine Reihe einordnen, die der Reihung anhand ihrer Aktivierungskonstanten unter Verwendung des organischen Lösungsmittels Acetonitril entspricht. Dies zeigt ein Vergleich mit den Ergebnissen von W. TANG und K. MATYJASZEWSKI (s. Abb. 15 in Kap. 3).



Das Auftreten einer Nebenreaktion durch den Liganden, wie von V. COESSENS und K. MATYJASZEWSKI beschrieben, konnte bestätigt werden.<sup>[107]</sup> Aufgrund des hier für ATRP-Anwendungen geringen Funktionalisierungsgrades und der anschließenden Anwendung, stellt sich die Nebenreaktion als Problem dar. In der Regel wird die ATRP zur Darstellung von Polymeren mit hohen Molekulargewichten genutzt, wodurch die Nebenreaktion mit dem Liganden nicht stark ins Gewicht fällt. Je geringer die Kettenlängen sind, desto größer ist der potentielle Einfluss der Nebenreaktion. Für die Anwendung der resultierenden Materialien zur Untersuchung eines speziellen Retentionsmechanismus, stellt selbst eine geringe Nebenreaktion ein nicht von der Hand zu weisendes Problem durch die dominierende Anionenaustauschfunktionalität dar. Dieses Problem kann durch die Verwendung pyridinbasierter Liganden umgangen werden. Hier verbleibt zwar ebenfalls Stickstoff auf dem Trägermaterial der Testmaterialien, jedoch ergibt sich keine Auswirkung auf den untersuchten Anionenaustausch. Aufgrund der Vorgabe hochkapazitiver zwitterionischer Funktionalisierung wurde für die folgenden Synthesen der Ligand TPMA gewählt.

Im Hinblick auf die Charakterisierung der synthetisierten Austauschermaterialien sollte der Einfluss der Nebenreaktion durch den Liganden auch in Bezug auf Kationenaustausch und HILIC-Messungen untersucht werden. Wie in Abbildung 29 zu sehen ist, ist die Kationenaustauschkapazität des Testmaterials C-[O]-132/0-TPMA unter Verwendung des Liganden TPMA vernachlässigbar gering. Beim Vergleich mit den Chromatogrammen unter Verwendung von Kationen- und zwitterionischen Austauschern der folgenden Kapitel, ist die leichte Antrennung der Kationen unter Verwendung des Testmaterials C-[O]-132/0-TPMA gegenläufig zu der dort beobachteten Retentionsreihenfolge.

Ebenso verhält sich das Testmaterial C-[O]-132/0-TPMA unter HILIC-Bedingungen. Die Analyten erfahren in diesem Fall keine Retention, sodass die Ergebnisse, die unter diesen

Bedingungen gewonnen wurden, einzig dem verwendeten Monomer zugeschrieben werden können.

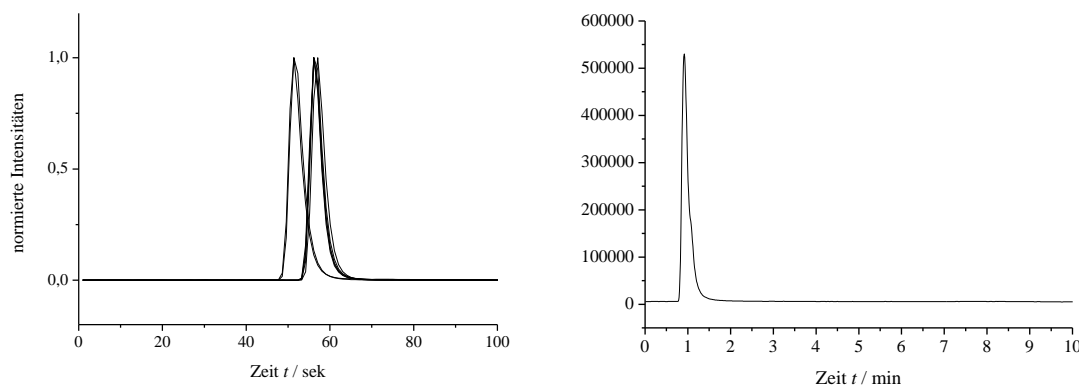


Abbildung 29: Chromatogramme zur Untersuchung des Einflusses des Katalysatorsystems CuBr/TPMA bzgl. Kationentrennung (links: Eluent:  $10 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$  HNO<sub>3</sub>; Temperatur: 45°C; Detektion: ICP-MS; Probenvolumen: 20  $\mu\text{l}$ ; Fluss:  $0,8 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$ ; Analyten: Na, K, Li, Mg, Ca, Rb, Cs (je 15-20 ppm)) und unter HILIC-Bedingungen (rechts: Eluent: 80 % Acetonitril, 20 %  $50 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$  NH<sub>4</sub>Ac pH 4,6; Temperatur: 45°C; Detektion: ESI-MS; Probenvolumen: 20  $\mu\text{l}$ ; Fluss:  $0,8 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$ ; Analyten: 2-Amino-5-Hydroxybenzoesäure, Isoleucin, Tryptophan, Methionin, Lysin, Threonin (je 100 ppm)); Säulenmaterial: C-[O]-132/0-TPMA.

Um das Produkt der Nebenreaktion eindeutiger charakterisieren zu können, wurden die Liganden TPMA und PMDETA jeweils mit 4-Vinylbenzylchlorid unter den Reaktionsbedingungen der Funktionalisierung des Trägermaterials zur Reaktion gebracht (s. Kap. 8.7.5.). Das 4-Vinylbenzylchlorid stellt hierbei den Initiator des Trägermaterials dar, wobei die Phasenverhältnisse und die Stöchiometrie in dieses Experiment nicht übertragbar waren.

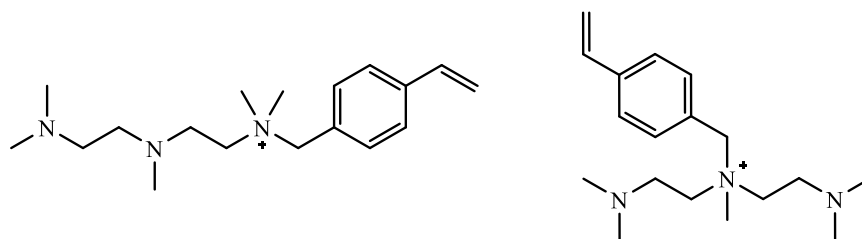


Abbildung 30: Hauptprodukte der Reaktion von PMDETA und 4-VBC unter Funktionalisierungsbedingungen.



Während der wasserlösliche Produktanteil aus der Reaktion des PMDETA mit dem 4-VBC bei 81 % liegt, ergab sich für TPMA und 4-VBC ein Anteil von lediglich 21 %, was dem Trend der beobachteten Nebenreaktionen auf dem Trägermaterial entspricht. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Analysen der Rohprodukte zeigten für das TPMA-Experiment keine für Vinylbenzylreste typischen Signale im aromatischen Bereich. Somit ist aus dieser Synthese kein ionisches Monomer hervorgegangen. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Daten des PMDETA-Experiments zeigen hingegen sowohl vinyllische als auch aromatische Signale. Weiterhin ergab die Analyse des Produkts aus PMDETA und 4-VBC mittels ESI-MS ein dominantes Masse-zu-Ladungsverhältnis von 290. Dies entspricht den erwarteten Produkten, die in Abbildung 30 dargestellt sind, und erklärt weiterhin die guten Anionenaustauscheigenschaften der Materialien, welche unter Verwendung des Liganden PMDETA hergestellt wurden.

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass unter Verwendung des Makroinitiators Poly-DVB/EVB mit VBC-Anteil die pyridinbasierten Liganden BiPy und TPMA zur Funktionalisierung unter ATRP-Bedingungen genutzt werden können, ohne die nötige Ladungsneutralität zwitterionischer Austauscher zu beeinträchtigen.

### 4.2.2. Bestimmung des Kupfergehalts

Neben dem Einfluss des Katalysatorsystems auf die Austauscheigenschaften wurde der Verbleib des Kupfers auf dem Austauschermaterial geprüft. Hierfür wurden die funktionalisierten Austauschermaterialien nach SCHÖNIGER aufgeschlossen und anschließend der Kupfergehalt mittels ICP-MS bestimmt. Die Bedingungen des Aufschlusses können dem Kapitel 8.5.1. entnommen werden. Insgesamt wurden fünf Chargen untersucht, wobei die fünfte Charge mit dem reinen Trägermaterial den Blindwert der Messungen darstellte. Die Kupferwerte der vier funktionalisierten Materialien wurden mittels Dreifachbestimmung ermittelt. 0,15 – 0,5 % des eingesetzten Kupfers sind nach Aufreinigung nachweisbar, was 1,0 bis 3,6  $\mu\text{mol}$  Kupfer pro Gramm funktionalisiertem Polymer entspricht. Somit können maximal 10 % der erhöhten Stickstoffwerte in Bezug auf die Schwefelwerte auf komplexierte Liganden entfallen. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente wird die Aufreinigung als geeignet betrachtet.

### 4.3. Einfluss des Trägermaterials auf die Synthese

Wie Testnummer 7 in Tabelle 4 eingangs zeigte, genügt auch einfaches Poly-DVB/EVB ohne VBC-Anteil und somit ohne designierten Initiator, um eine Funktionalisierung zu erreichen. Des Weiteren sollte auch durch die Wahl des Initiators das Problem der Nebenreaktion des Liganden behoben werden können. Die folgenden zwei Kapitel 4.3.1. und 4.3.2. widmen sich daher dem Einfluss des Trägermaterials auf die Funktionalisierungsmethode in Hinblick einerseits auf den Initiator und andererseits auf die chemische Umgebung der Initiatorstellen auf dem Polymer.

#### 4.3.1. Initiatoren

Um den Einfluss des Initiators auf Basis des Benzylchlorids zu untersuchen, wurden Polymethacrylate mit höher substituierten Halogeniden als Initiatoren zum Vergleich funktionalisiert. Diese Trägermaterialien wurden wie alle in dieser Arbeit verwendeten Trägermaterialien von LEA BOHRA synthetisiert und sind in Abbildung 31 mit Fokus auf den verwendeten Initiator dargestellt. Die drei untersuchten Initiatoren wurden über 4-Vinylbenzylchlorid, 2-(2-Bromisobutanoxo)-ethylmethacrylat (BIEM) und 2-(2-Brompropanoxo)-ethylmethacrylat (BPEM) in das jeweilige Trägermaterial eingebracht.

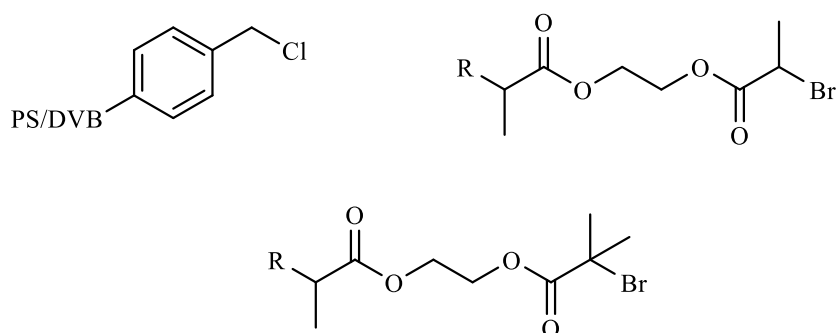


Abbildung 31: Trägermaterialien mit den unterschiedlichen Initiatoren: Benzylchlorid (links oben), BPEM (rechts oben), BIEM (unten).

Die Initiatoren stellen primäre, sekundäre und tertiäre Halogenide dar. Aufgrund der Instabilität des Vinylbenzylbromids wurde Vinylbenzylchlorid als Initiatorstelle verwendet. Des Weiteren unterscheidet sich das Trägermaterial. Während das

Vinylbenzylchlorid in Verbindung mit dem Trägermaterial DVB/EVB verwendet wurde, wurden die höher substituierten Halogenide in Form von Methacrylaten in die jeweilige Synthese ebenfalls auf Polymethacrylaten basierender Trägermaterialien eingebracht.

Die Funktionalisierung der Trägermaterialien erfolgte nach Syntheseroute B (s. Kap. 8.7.2.) und wurde jeweils ebenfalls ohne Verwendung des Monomers SB3 durchgeführt. Die elementanalytischen Daten der resultierenden Materialien sind in Tabelle 11 aufgeführt. Im Falle des Initiators BIEM wurden zwei Materialien mit unterschiedlichen Initiatorgehalten von 86 und 352  $\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$  untersucht.

Tabelle 11: Elementanalytische Daten der Austauschermaterialien unter Verwendung der Initiatoren mit und ohne Monomer.

	C	H	O	N	S		
	/%	/%	/%	/%	/ $\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$	/%	/ $\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$
M-SB3-985/839-BPEM90	60,63	8,25	28,20	1,38	985	2,69	839
M-[O]-0/0-BPEM90	62,01	7,67	27,80	0	0	0	0
M-SB3-746/469-BIEM86	60,17	8,13	28,77	1,05	746	1,50	469
M-[O]-114/0-BIEM86	62,97	7,98	27,97	0	0	0	0
M-SB3-1602/1254-BIEM352	58,81	7,90	26,26	2,25	1602	4,05	1254
M-[O]-103/0-BIEM352	62,27	8,06		0,15	103	0	0
C-SB3-1249/753-VBC433	77,87	8,10		1,75	1249	2,41	753
C-[O]-246/0-VBC433	89,34	7,99		0,35	246	0	0

Die elementanalytischen Daten zeigen, dass alle untersuchten Trägermaterialien unabhängig der Art der Initiators und des Initiatorgehalts zur Synthese hochkapazitiver zwitterionischer Austauschermaterialien geeignet sind. Die Materialbezeichnungen folgen der in Kapitel 8.7.4. erläuterten Systematik. Die zusätzliche Information am Ende der Bezeichnung bezieht sich hier auf den verwendeten Initiator und deren Gehalt. Das Material C-[O]-246/0-VBC433 zeigt den höchsten Stickstoffgehalt der untersuchten Testmaterialien in Bezug auf den Initiator. Die höher substituierten Halogene neigen erwartungsgemäß weniger zu Nebenreaktionen. Während das Material M-[O]-103/0-

BIEM352 einen Stickstoffgehalt von  $103 \frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$  aufweist, konnte für die Materialien M-[O]-0/0-BPEM90 und M-[O]-114/0-BIEM86 kein Stickstoff nachgewiesen werden. Anhand dieser Daten eignet sich der Initiator BPEM am besten zur Vermeidung der Nebenreaktion mit dem Liganden. Diese Daten decken sich mit der Erwartung, dass die Nebenreaktion mit höher substituierten Halogeniden abnimmt. Theoretisch sollte auch bei einem höheren BIEM-Initiatorgehalt wie der des Materials M-[O]-103/0-BIEM352 kein Stickstoff auf dem Material verbleiben. Da der Stickstoffgehalt in diesem Fall unterhalb des Kalibrationsbereichs des CHN(S)-Analysators liegt, erfolgt eine abschließende Bewertung unter Miteinbeziehung der chromatographischen Daten.

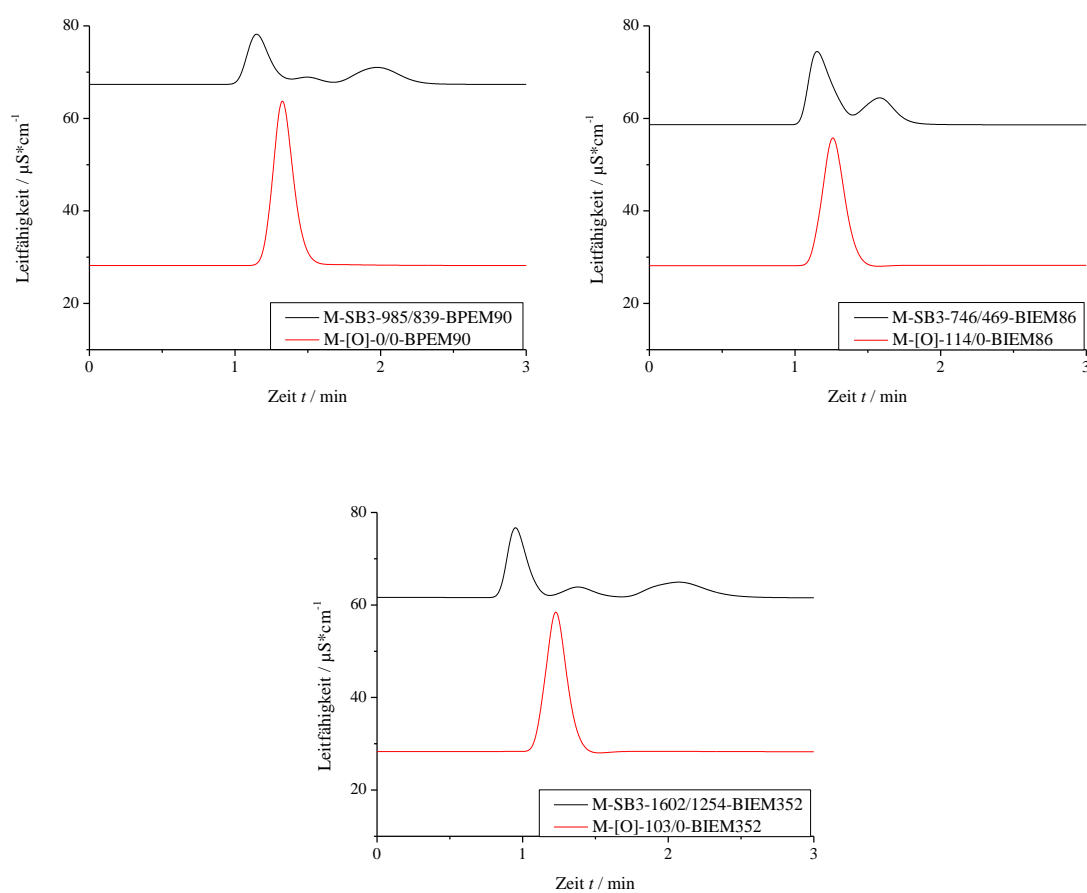


Abbildung 32: Chromatogramme unter Verwendung unterschiedlicher Initiatoren nach SB3-VB-Funktionalisierung im Vergleich zu den jeweiligen Testmaterialien ohne Monomereinsatz unter Verwendung des Liganden PMDETA;

Fluss:  $0,8 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$ ; Eluent:  $15 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$  NaHCO<sub>3</sub>; Temperatur: 45°C; Detektion: suppressierte Leitfähigkeitsdetektion; Probenvolumen: 20 μl; Analyten: F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> (je 2 ppm), NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (5 ppm), Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (je 10 ppm), HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (20 ppm).

Aus den Chromatogrammen in Abbildung 32 geht hervor, dass auch über einen höher substituierten Initiator die Nebenreaktion des Liganden PMDETA und die daraus resultierende Anionenaustauschkapazität vermieden werden können. Die Testmaterialien, deren Funktionalisierung ohne Monomer SB3-VB erfolgte, zeigen auch schon unter Verwendung des sekundären Initiators keinen Anionenaustausch. Des Weiteren werden ebenfalls hohe Funktionalisierungsgrade unter Verwendung der Polymethacrylate erzielt. Weiterhin zeigen sich unter Verwendung des Initiators BIEM mit erhöhtem Anteil an Initiator höhere Funktionalisierungsgrade. Somit liefert die Änderung des verwendeten Initiators ebenso wie die Verwendung eines pyridinbasierten Liganden eine Lösung zur Vermeidung der Nebenreaktion mit dem Liganden.

Beim Vergleich der REM-Aufnahmen der Trägermaterialien in Abbildung 33 sind keine gravierenden Unterschiede im Hinblick auf die Qualität der Chargen zu erkennen. Das Poly-DVB/EVB-Material weist kleinere Partikelradii auf und eine geringere Menge an Artefakten, jedoch sind beide Chargen als geeignet zu betrachten.

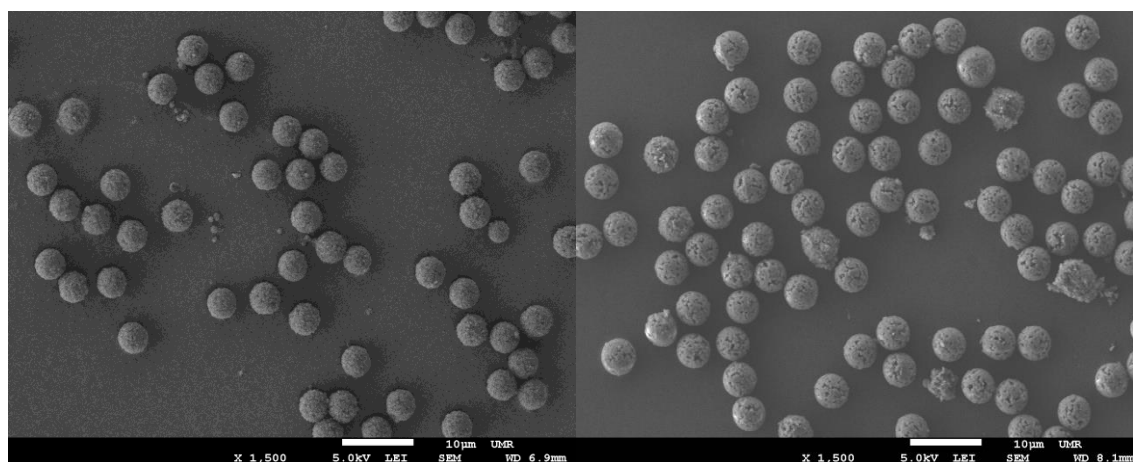


Abbildung 33: REM-Aufnahmen der untersuchten Trägermaterialien;

links: DVB/EVB mit VBC-Anteil (Charge: LMP088, Cl-Gehalt:  $433 \frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$ );

rechts: Methacrylat mit BIEM-Anteil (Charge LMP 146, Br-Gehalt:  $352 \frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$ ).

Das Trägermaterial Methacrylat weist jedoch eine geringere pH-Stabilität auf als sie für die Anionenchromatographie wünschenswert wäre.<sup>[42]</sup> Weiterhin basieren die in dieser Arbeit verwendeten Monomere auf 4-Vinylbenzolen und sind somit dem Trägermaterial DVB/EVB chemisch ähnlich. Die Verwendung von Polymethacrylaten als

Trägermaterialien hätte somit das Einbringen weiterer Faktoren auf den Retentionsmechanismus zur Folge. Daher wurde der Lösungsansatz über die Anpassung des Initiators und somit des Trägermaterials nicht weiterverfolgt, sondern die Synthese rein zwitterionischer Materialien durch die Änderung des verwendeten Liganden auf TPMA realisiert.

### 4.3.2. Weitere Funktionalität des Grundpolymers

Neben den Benzylchloriden weisen die Trägermaterialien endständige Alkene auf, die als reaktive Angriffspunkt dienen können. Testnummer 7 (s. Tab. 4, Kap. 4) zeigt, dass auch ohne Initiator eine Funktionalisierung des Trägermaterials auftritt. Hierbei entspricht die Kapazität in etwa dem Doppelbindungsanteil des Trägermaterials DVB/EVB.<sup>[20]</sup> Ähnliche Ergebnisse finden sich für das Trägermaterial Methacrylat, wie in Tabelle 12 aufgeführt. Auch unter Verwendung des Polymethacrylats ohne designierten Initiator können SB3-Monomere auf dem Trägermaterial gebunden werden.

Tabelle 12: Elementanalytische Daten der Austauschermaterialien unter Verwendung des Trägermaterials Methacrylat mit und ohne Initiator BIEM.

	C	H	O	N	S
	/%	/%	/%	/%	$\mu\text{mol/g}$
M-SB3-689/468-[O]	61,1	7,925	27,47	0,97	689
M-SB3-1602/1254-BIEM352	57,4	7,318	26,26	2,09	1488

Die IR-Spektren der Poly-DVB/EVB-Materialien vor und nach der Funktionalisierung zeigen, dass die Intensität der Doppelbindungsbande bei einer Wellenzahl von  $989\text{ cm}^{-1}$  infolge der Funktionalisierung abnimmt (s. Abb. 34).

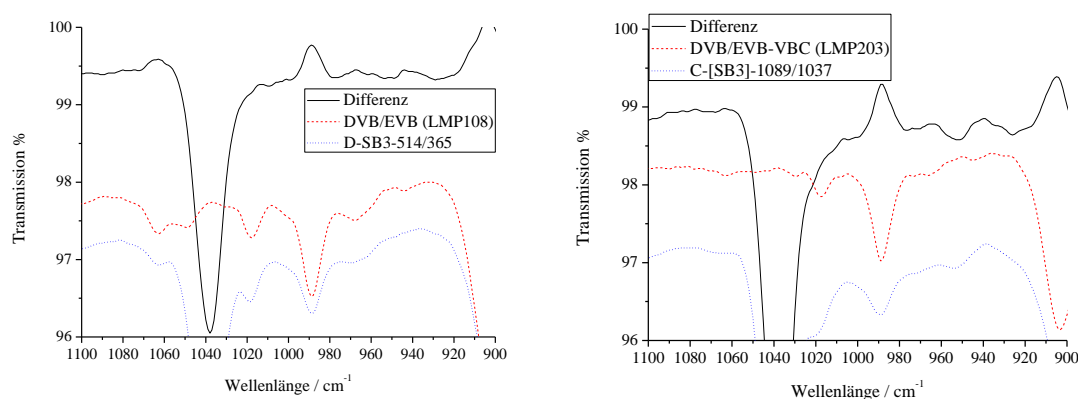


Abbildung 34: IR-Spektren vor (---) und nach Funktionalisierung (····) sowie deren Differenz (—). Trägermaterial: DVB/EVB (links), DVB/EVB-VBC (rechts).

Dieses Verhalten zeigt sich sowohl bei dem initiatorhaltigen als auch bei dem initiatorfreien Material. Eine Begründung für diesen Verlust an Doppelbindungen kann der Kontrollverlust über die Reaktion sein, der neben Terminationen zu Kettenübertragungen führen kann.<sup>[129]</sup> Auf den Aspekt der Reaktionskontrolle wird daher in Kapitel 4.4. näher eingegangen. Da eine Funktionalisierung auf einem Trägermaterial ohne designierten Initiator durchgeführt werden konnte, muss die hier vorliegende Reaktion eine andere sein als die ATRP oder auf eine andere Art initiiert werden. Des Weiteren überschreitet die mittlere Kettenlänge (bestimmt anhand des Quotienten aus Stickstoff- bzw. Schwefelgehalt und Initiatorgehalt) unter Verwendung von Trägermaterialien ohne Initiatoranteil nie eins, was gegen die Übertragung von Ketten spricht. Denkbar ist daher eine thermisch initiierte ATRA. Die Reaktionskinetik kann einen Anhaltspunkt über die stattfindende Reaktion liefern. Abbildung 35 zeigt die Elementgehalte und somit den Funktionalisierungsgrad der Trägermaterialien mit und ohne Initiatoranteil in Abhängigkeit von der Reaktionszeit unter Verwendung der Syntheseroute C.

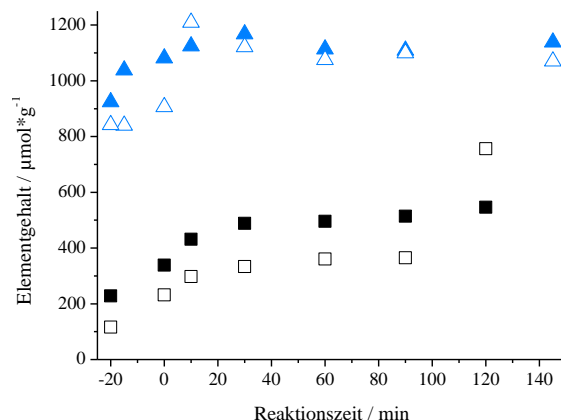


Abbildung 35: Elementgehalte der Austauschermaterialien in Abhängigkeit der Reaktionszeit unter Verwendung von Poly-DVB/EVB mit (▲) und ohne Initiatorgehalt (■); Schwefelgehalte (□, △), Stickstoffgehalte (■, ▲); Die Reaktionszeit von 0 Minuten kennzeichnet das Erreichen der Reaktionstemperatur von 45°C.

Bei etwa 30 Minuten ist für beide Trägermaterialien das Funktionalisierungsmaximum erreicht. Für das Poly-DVB/EVB-Material ohne Initiatoranteil zeigt sich ein nahezu linearer Anstieg der Elementgehalte mit der Zeit. Da die Reaktionstemperatur erst bei 0



Minuten erreicht ist, kann die beobachtete Umsatzsteigerung nicht zur Kinetikuntersuchung herangezogen werden. Jedoch ist anhand des parallelen Verlaufs innerhalb der ersten 40 Minuten ersichtlich, dass die leichte Zunahme der Funktionalisierung des initiatorhaltigen Materials auf den Doppelbindungsgehalt zurückzuführen sein muss. Des Weiteren findet die Reaktion über den Initiator innerhalb weniger Minuten oder gar Sekunden statt. Von weiteren Kinetikuntersuchungen wurde daher Abstand genommen. Der Einfluss der Temperatur wurde hingegen in Kapitel 4.4.1. weiter untersucht. Die Ergebnisse bezüglich der Reaktionszeit flossen in die Anpassung der Reaktionsführung (s. Kap. 4.5) mit ein.

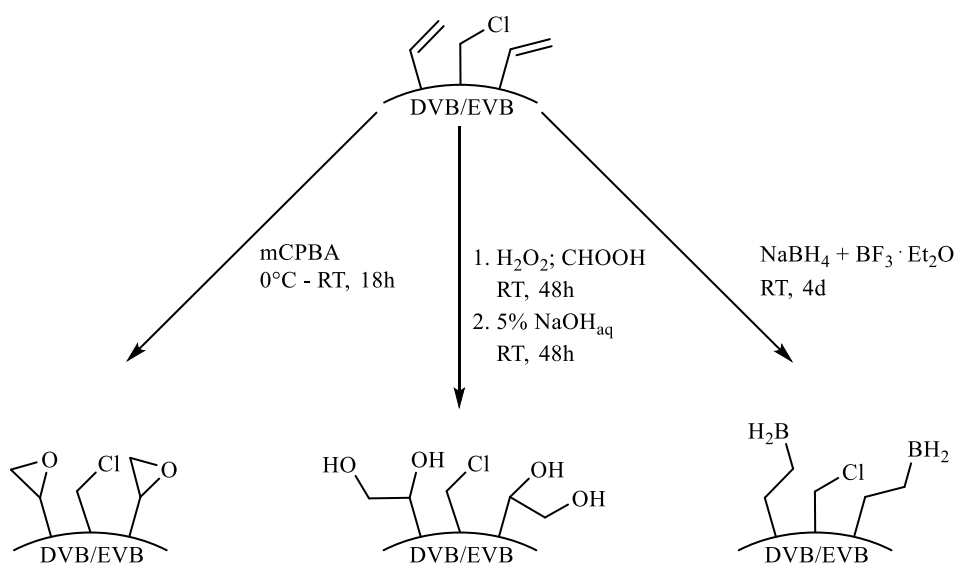


Abbildung 36: Synthetische Ansätze zur Unterbindung der Nebenreaktion über Alkene des Trägermaterials: Epoxidierung (links), Bishydroxylierung (mitte), Hydroborierung (rechts).

Um zu gewährleisten, dass das Kettenwachstum nur an den gewünschten Initiatorstellen stattfindet, wurden drei Synthesewege untersucht, die Reaktivität der endständigen Doppelbindungen herabzusetzen. Neben der Epoxidierung der Alkene mit mCPBA, wurden Bishydroxylierungen und Hydroborierungen durchgeführt (s. Abb. 36). Epoxide sind in der Regel reaktiver als die Ausgangsfunktionalität, doch sollten sie gegenüber der Folgereaktion inert sein.<sup>[130]</sup> Auch infolge der Hydroborierung ist eine hohe Reaktivität, in diesem Fall gegenüber Alkenen<sup>[131]</sup>, zu erwarten und somit eine weitere Derivatisierung nötig. Die Bishydroxylierung setzt die Reaktivität herab und ändert indes die Eigenschaften des hydrophoben Trägermaterials hin zu einem hydrophilen

Material.<sup>[132]</sup> Zunächst soll jedoch die Vollständigkeit der Umsetzung der Doppelbindungen über die jeweiligen Strategien im Fokus stehen.

Der Umsatz der Doppelbindungen wurde mittels IR anhand der Bande bei der Wellenzahl von  $989\text{ cm}^{-1}$  verfolgt. In Abbildung 37 sind jeweils das Spektrum des Trägermaterials und das Spektrum des funktionalisierten Polymers gezeigt, sowie die Differenz der beiden im Wellenzahlenbereich von  $1100\text{ cm}^{-1}$  bis  $900\text{ cm}^{-1}$ .

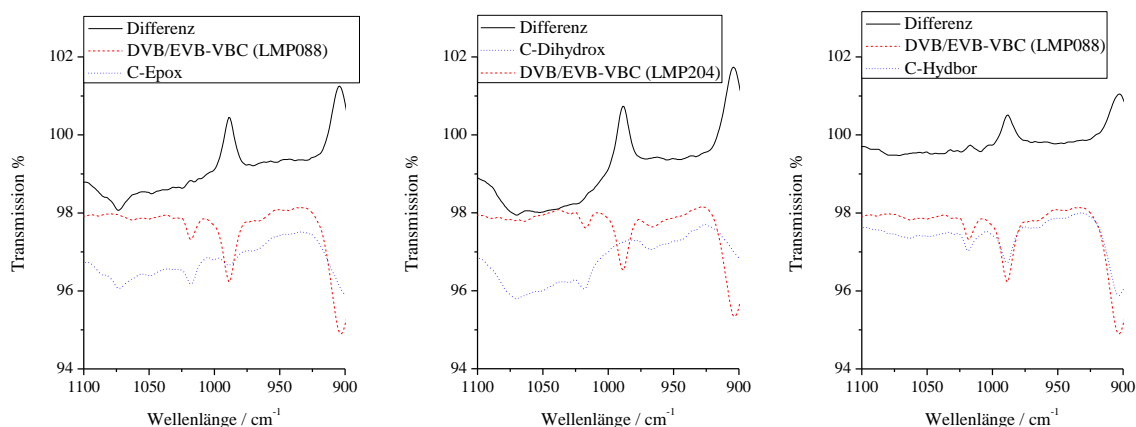


Abbildung 37: IR-Spektren der Trägermaterialien DVB/EVB-VBC vor und nach Reaktion an den Doppelbindungen im Wellenzahlenbereich von  $1100\text{ cm}^{-1}$  bis  $900\text{ cm}^{-1}$  für Epoxidierung (links), Bishydroxylierung (mitte) und Hydroborierung (rechts).

Die Differenzspektren zeigen für alle drei Vorgehensweisen eine deutliche Abnahme der Doppelbindungsbande. Nach der Hydroborierung zeigt das Material C-Hydrobor jedoch noch eine deutliche Bande bei der Wellenzahl von  $989\text{ cm}^{-1}$ . Die Epoxidierung mittels mCPBA (C-Epoxy) und die Bishydroxylierung (C-Dihydroxy), die in ihrem ersten Schritt ebenfalls eine Epoxidierung enthält, welche jedoch mit Wasserstoffperoxid und Ameisensäure erfolgt, scheinen die Doppelbindungen quantitativ umzusetzen. Mit diesen beiden Strategien lohnt nun die Prüfung darauf, ob die kupferkatalysierte Funktionalisierung mit einem Trägermaterial ohne Initiator auch wie erwartet keine kovalente Bindung der Monomere zur Folge hat. Desweiteren ist zu gewährleisten, dass auf den Trägermaterialien mit Initiatoranteil nach der Epoxidierung bzw. Bishydroxylierung eine Funktionalisierung mit Sulfobetainen noch möglich ist.

In Abbildung 38 sind die IR-Spektren des Trägermaterials DVB/EVB ohne designierte Initiatorstellen vor und nach Epoxidierung bzw. Bishydroxylierung gezeigt. Die Differenz der Spektren zeigt eine deutliche Abnahme der Bande bei einer Wellenzahl von  $989\text{ cm}^{-1}$  und somit die erfolgreiche Reaktion an den vinylischen Doppelbindungen. Beide Materialien, D-Epoxy und D-Dihydroxy, sollten somit infolge einer kupferkatalysierten Funktionalisierung keine Sulfobetaine tragen. In Tabelle 13 sind die elementanalytischen Daten für diese Materialien sowie für die vergleichbaren Materialien mit Initiatoranteil, C-Epoxy und C-Dihydroxy, nach der Funktionalisierung (Syntheseroute C) aufgeführt.

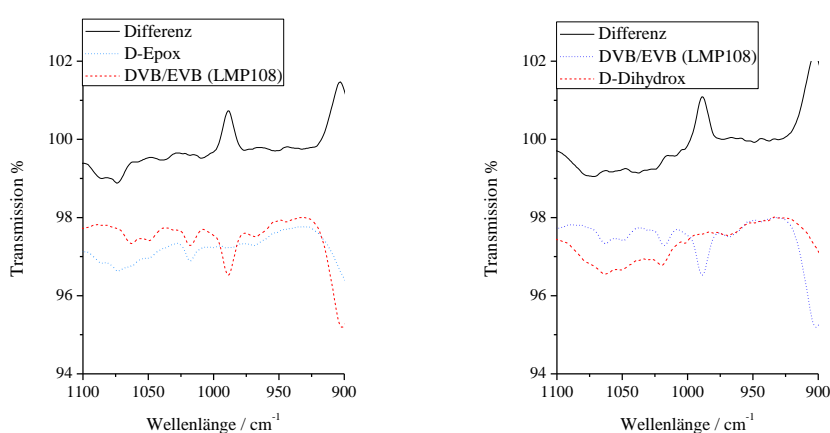


Abbildung 38: IR-Spektren der Trägermaterialien DVB/EVB vor und nach Reaktion an den Doppelbindungen im Wellenzahlenbereich von  $1100\text{ cm}^{-1}$  bis  $900\text{ cm}^{-1}$  für Epoxidierung (links) und Bishydroxylierung (rechts).

Im Fall des mit mCPBA derivatisierten Materials zeigt sich ein hoher Funktionalisierungsgrad sowohl unter Verwendung des Materials C-Epoxy als auch für das Material D-Epoxy. Das Vorliegen eines Benzylchloridanteils als designierter Initiator der ATRP im epoxidierten Trägermaterial hat keinen Einfluss auf die Elementgehalte des Produktmaterials. Viel mehr wird die Reaktivität des Trägermaterials DVB/EVB durch die Derivatisierung mittels mCPBA gesteigert wie der Vergleich der Materialien D-[SB3]-310/95 und D-[SB3]-1417/1004-Epoxy zeigt. Folglich erweist sich das generierte Epoxid nicht als inert gegenüber den gewählten Reaktionsbedingungen der Syntheseroute C. GADWAL *et al.* führten eine Atomtransferpolymerisation epoxidhaltiger Monomere unter Erhalt dieser Funktionalität durch.<sup>[130]</sup> Sie verwendeten PMDETA als Liganden und mit Anisol ein organisches Lösungsmittel. Der Erhalt der Epoxid-

Funktionalität konnte unter Verwendung eines wässrigen Lösungsmittels und dem Liganden TPMA nicht reproduziert werden.

Tabelle 13: Elementanalytische Daten der Austauschermaterialien unter Verwendung der mittels Bishydroxylierung bzw. Epoxidierung modifizierten Trägermaterialien mit und ohne Initiatoranteil.

Trägermaterial		N		S	
		/%	$/ \frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$	/%	$/ \frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$
C-SB3-1395/1011-Epox	C-Epox	1,96	1395	3,24	1011
D-SB3-1417/1004-Epox	D-Epox	1,99	1417	3,22	1004
C-SB3-981/611-Dihydrox	C-Dihydrox	1,38	981	1,96	611
D-SB3-450/47-Dihydrox	D-Dihydrox	0,63	450	0,15	47
D-SB3-310/95	DVB/EVB	0,44	310	0,30	95

Die Materialien C-SB3-981/611-Dihydrox und D-SB3-450/47-Dihydrox zeigen, dass vor der kupferkatalysierten Funktionalisierung eine Öffnung der Epoxide erfolgen muss, um das gewünschte Ergebnis, eine Herabsetzung der Reaktivität der vinylischen Doppelbindungen, zu erzielen: Durch die Funktionalisierung wurde auf das initiatorhaltige, bishydroxylierte Material C-Dihydrox Sulfobetain aufgebracht (s. C-SB3-981/611-Dihydrox), während das vergleichbare Material ohne Initiatoranteil D-Dihydrox infolge der Synthese kaum Sulfobetain auf sich binden konnte (s. D-SB3-450/47-Dihydrox). Weiterhin scheint die Nebenreaktion mit dem Liganden aufgrund der Bishydroxylierung einen größeren Einfluss gewonnen zu haben, da die Differenz zwischen Stickstoff- und Schwefelgehalt  $353 \frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$  beträgt, was jedoch unter Verwendung des Liganden TPMA keinen Einfluss auf das Austauschverhalten unter den gewählten Messbedingungen zur Folge haben sollte wie in Kapitel 4.2.1. gezeigt wurde.

Somit ist die Strategie der Bishydroxylierung zu verfolgen, um ein Kettenwachstum ausschließlich an den designierten Initiatorstellen zu gewährleisten. Zwar ist die Kapazität von C-SB3-981/611-Dihydrox insgesamt etwas geringer als unter Verwendung underivatisierter Materialien unter denselben Reaktionsbedingungen, jedoch ist zu

berücksichtigen, dass das bishydroxylierte Material C-Dihydrox infolge der Derivatisierung mit einem Chloridgehalt von  $63 \frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$  nur noch etwa 20 % der ursprünglichen Initiatormenge trägt. Folglich sollten im Fall des derivatisierten Materials im Mittel längere Ketten gebildet worden sein. Eine weitere Möglichkeit die Nebenreaktion über das Trägermaterial zu regulieren, bildet die Modifikation der Reaktionsbedingungen. Das folgende Kapitel befasst sich daher mit der Reaktionskontrolle.

#### 4.4. Reaktionskontrolle

Die Kontrollierbarkeit der ATRP wird im Allgemeinen mit den Charakteristika niedrige Dispersität des Produkts ( $M_w/M_n < 1,3$ ), vorhersagbare Molekulargewichte und einem hohen Umsatz von über 99 % belegt.<sup>[108]</sup> Bis auf den hohen Umsatz kann in Ermangelung einer Bestimmungsmethode der Kettenlängenverteilung auf dem funktionalisierten Polymer keine Aussage über diese Charakteristika getroffen werden. Jedoch geben sowohl der Halogengehalt vor und nach der Reaktion und der Doppelbindungsgehalt des Polymers Aufschluss darüber, ob die Reaktion kontrolliert abläuft. Durch unkontrollierte Termination finden Kettenübertragungen statt<sup>[108]</sup>, die den Doppelbindungsgehalt des Polymers reduzieren. Ebenso deutet ein nicht gleichbleibender Initiatorgehalt auf Kontrollverlust hin.<sup>[133]</sup>

Im Folgenden werden der Einfluss der Temperatur und des Halogenidgehalts der Reaktionslösung im Hinblick auf die kontrollmonitorierenden Parameter untersucht.

##### 4.4.1. Einfluss der Temperatur

Um den Einfluss der Temperatur auf die Funktionalisierung zu untersuchen, wurden Poly-DVB/EVB und Poly-DVB/EVB-VBC bei drei Temperaturen, 0°C, Raumtemperatur und 45°C jeweils mit der gleichen Menge Katalysatorsystem und Monomer zur Reaktion gebracht. Nach der Aufreinigung der resultierenden Materialien wurden die Doppelbindungs- sowie Chloridgehalte (im Falle der VBC-Polymere) bestimmt. Der Aufschluss der VBC-Polymere erfolgte mittels des SCHÖNIGER Aufschluss durch die Serviceabteilung der Elementanalytik.<sup>[134]</sup> Die Aufschlusslösung wurde direkt mittels Ionenaustausch-chromatographie unter Verwendung eines hochkapazitiven Anionenaustauschers und gekoppelt mit einem Leitfähigkeitsdetektor analysiert. Der Doppelbindungsgehalt wurde mittels IR bestimmt. Hierfür wurde die Bande bei einer Wellenzahl von  $989\text{ cm}^{-1}$  verwendet wie von BARTHOLIN *et al.* beschrieben.<sup>[135]</sup> Die prozentuale Änderung der Gehalte im Vergleich zum Ausgangsträgermaterial ist in Abbildung 39 gegen die Reaktionstemperatur aufgetragen.

Sowohl unter Verwendung des Trägermaterials DVB/EVB als auch DVB/EVB-VBC ist eine Abnahme des Doppelbindungsgehalts infolge der Funktionalisierung zu beobachten.

Der Verlust an Doppelbindungen DB% steigt mit der Reaktionstemperatur. Für Poly-DVB/EVB ist dies als Trend, für Poly-DVB/EVB-VBC als lineare Abhängigkeit zu beobachten. Die Abnahme des Doppelbindungsgehalts tritt somit unabhängig davon auf, ob ein Halogenidinitiator vorhanden ist. Der Chloridgehalt des VBC-Polymers nimmt bei einer Reaktionstemperatur von 0°C bzw. Raumtemperatur nur moderat weniger als 10 % ab. Dies kann auch von einem Halogenidaustausch mit dem Katalysatorsystem herrühren und muss nicht auf Kontrollverlust hindeuten. Bei einer Reaktionstemperatur von 45°C hingegen steigt der Verlust des Chloridgehalts auf über 40 % an. Gleichzeitig liegt hier der Doppelbindungsverlust des VBC-Polymers über dem des Poly-DVB/EVBs. Dies deutet auf Kettenübertragungen und somit auf Kontrollverlust hin.

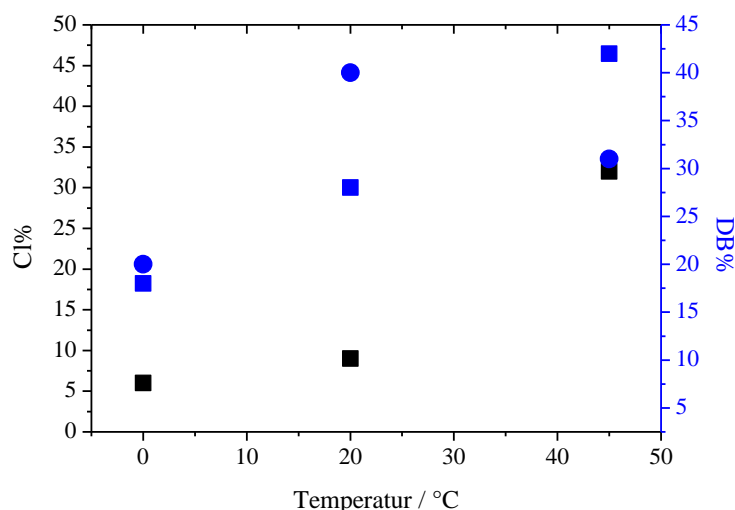


Abbildung 39: Chlorid- und Doppelbindungsverluste infolge der Funktionalisierung bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen; Poly-DVB/EVB ●; Poly-DVB/EVB-VBC ■.

Dass eine erhöhte Reaktionstemperatur Nebenreaktionen fördert<sup>[136]</sup> konnte bestätigt werden. Somit hemmt eine hohe Reaktionstemperatur in diesem System das Kettenwachstum und mindert die Kontrolle.

Um eine möglichst kontrollierte Reaktion zu gewährleisten, sollten die Reaktionen bei möglichst niedrigen Temperaturen durchgeführt werden. Da sich das Lösungsmittelgemisch aus Wasser und Methanol im Verhältnis 2:3 zusammensetzt, wurde eine Kältemischung aus Aceton und Trockeneis aufgrund der Schmelztemperaturen nicht in Betracht gezogen. Durch Wechsel des Lösungsmittels oder Anpassung des Verhältnisses

von Wasser zu Methanol könnte somit eine weitere Steigerung der Kontrollierbarkeit, in Hinblick auf die Unterdrückung der Reaktion an den vinylischen Doppelbindungen, erreicht werden. Dies kam hier aufgrund der Löslichkeit der verwendeten Monomere nicht infrage. Die Erkenntnisse der Variation der Reaktionstemperatur flossen in die Anpassung der Reaktionsführung mit ein (s. Kap. 4.5.).

### 4.4.2. Einfluss des Halogenidgehalts des Reaktionsmediums

Bei der Untersuchung von Katalysatorsystemen im wässrigen Milieu wurde gefunden, dass sich ein hoher Halogenidgehalt im Reaktionsmedium positiv auf die Reaktionskontrolle auswirkt.<sup>[108]</sup> Als Initiator diente hier 2-Hydroxyethyl-2-bromoisobutyrat; als Monomer wurde Oligo(ethylenglycol)methylethermethacrylat verwendet. Da ATRP-Systeme je nach Monomer, Initiator, Katalysatorsystem und Reaktionsmedium sich unterschiedlich verhalten, wurde geprüft, ob der Halogenidgehalt in dem in der vorliegenden Arbeit verwendeten System ebenfalls Auswirkungen hat und gegebenenfalls die Kontrolle hierüber verbessert werden kann. Als kontrollmonitorierende Parameter wurden wiederum Halogenid- und Doppelbindungsgehalt herangezogen. Der Halogenidgehalt des Polymers wurde mittels ICP-MS im Fall des Bromids und mittels Ionenaustausch-chromatographie sowie anschließender Leitfähigkeitsdetektion im Fall des Chlorids bestimmt. Der Aufschluss erfolgte mittels des SCHÖNIGER Aufschluss durch die Serviceabteilung der Elementanalytik.<sup>[134]</sup> Der Doppelbindungsgehalt wurde mittels IR bestimmt. Hierfür wurde die Bande bei einer Wellenzahl von  $989\text{ cm}^{-1}$  verwendet wie von BARTHOLIN *et al.* beschrieben.<sup>[135]</sup>

In Abbildung 40 sind die prozentuale Abnahme des Doppelbindungsgehalts im Vergleich zum verwendeten Trägermaterial, Halogenid-, Bromid- und Chloridgehalte in Abhängigkeit der verwendeten Konzentration an Natriumbromid im Lösungsmittel aufgetragen. Während der Chloridgehalt des funktionalisierten Trägermaterials eine leichte Abnahme verzeichnet mit steigendem Bromidgehalt im Reaktionsmedium, steigt der Bromidgehalt des Trägermaterials leicht an. Dies ist mit dem Austausch des Halogenids infolge der Initialisierung über das Katalysatorsystem zu erklären. Insgesamt stagniert der Halogenidgehalt des sulfobetainfunktionalisierten Produkts unabhängig des Bromidgehalts des Reaktionsmediums nahezu. Bei einer Konzentration von  $0,3\frac{\text{mol}}{\text{l}}$



Natriumbromid zeigt sich ein leichter Anstieg des Produkthalogenidgehalts. Mit einem gleichbleibenden Halogenidgehalt wird Kontrolle über die Reaktion assoziiert, da somit die Deaktivierung zuverlässig stattfindet.

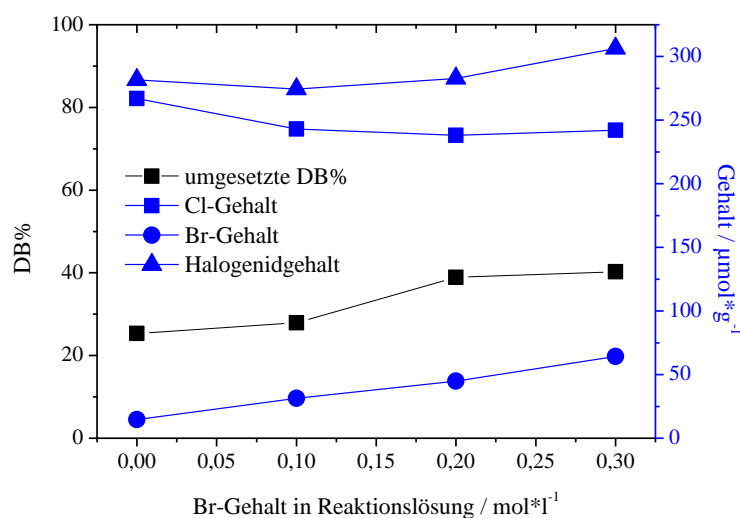


Abbildung 40: Halogenidgehalte und prozentualer Doppelbindungsverlust im Vergleich zum Ausgangsträgermaterial in Abhängigkeit von dem Bromidgehalt im Reaktionsmedium.

Neben dem Halogenidgehalt wurden die umgesetzten Doppelbindungen in Abhängigkeit des Halogenidgehalts im Reaktionsmedium untersucht. Hier zeigt sich eine leichte Steigerung der umgesetzten Doppelbindungen mit steigendem Bromidgehalt von ca. 10 %. Die Förderung dieser Nebenreaktion spricht wiederum gegen den Salzzusatz im Reaktionsmedium.

FANTIN *et al.* zeigten, dass der häufig beobachtete Kontrollverlust im wässrigen Medium weniger in der ausbleibenden Deaktivierung des Katalysators als viel mehr in der Halogenidbindungsschwäche der Katalysatorspezies  $[X-Cu^{II}L]^+$  begründet liegt.<sup>[137]</sup> So sollte neben dem ausbleibenden Initiatorverlust eine Steigerung des Umsatzes infolge des Salzzusatzes im Reaktionsmedium zu beobachten sein.

Wie Abbildung 41 zu entnehmen hat der Zusatz an Natriumbromid keinen positiven Einfluss auf den Monomerumsatz. Die Schwefel- und Stickstoffgehalte schwanken in

einem Bereich von  $100 \frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$  und zeigen tendenziell eine leichte Abnahme mit steigendem Salzgehalt im Reaktionsmedium. Durch Steigerung des Bromidgehalts in der Reaktionslösung dieses Reaktionssystems konnte somit zwar eine leichte Minderung des Initiatorverlusts erzielt werden, jedoch damit einhergehend auch eine leichte Umsatzminderung bei höherem Doppelbindungsverlust. Somit wurde für das hier verwendete System keine Anpassung des Mediums vorgenommen.

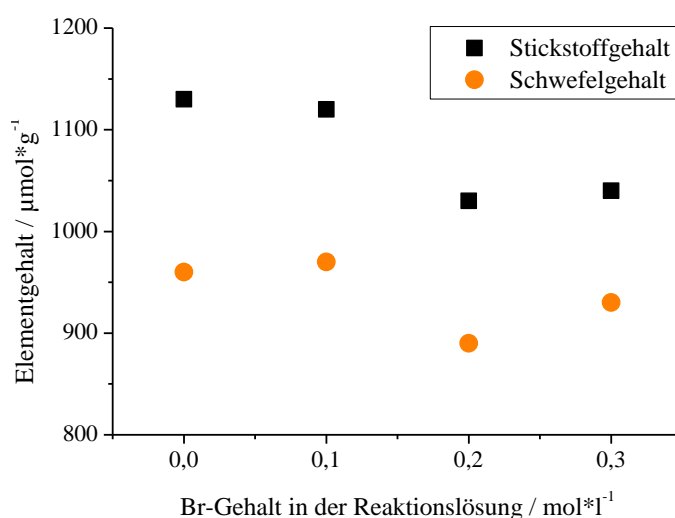


Abbildung 41: Schwefel- und Stickstoffgehalte der funktionalisierten Materialien in Abhängigkeit des Bromidgehalts der Reaktionslösung.

Neben der Analyse des Halogenidgehalts des Trägermaterials vor und nach der Funktionalisierung, kann über eine zweite kupferkatalysierte Funktionalisierung unter Verwendung des bereits funktionalisierten Materials der Erhalt der Initiatorstellen belegt werden. Die ATRP bietet im Vergleich zu freien radikalischen Polymerisationen den Vorteil, dass die Initiatorstellen erhalten bleiben und somit mehrstufige Polymerisationen unter der Bildung wohldefinierter Polymerarchitekturen möglich sind.<sup>[113]</sup>

In Tabelle 14 sind die elementanalytischen Daten einer zweistufigen Funktionalisierung aufgelistet. Das bereits funktionalisierte Material C-SB3-1203/915 kann erneut aktiviert werden, was die Steigerung des Funktionalisierungsgrads des Materials C-SB3-1635/1354 zeigt. Unter der Voraussetzung, dass alle Initiatorstellen während der

ersten Reaktionsstufe aktiviert wurden, kann dies als Beleg für die Reaktivierbarkeit der Initiatorstellen sowie den Erhalt der Initiatorstellen gewertet werden.

Tabelle 14: Elementanalytische Daten der Austauschermaterialien einer zweistufigen Funktionalisierung.

	Trägermaterial	N		S	
		/%	/ $\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$	/%	/ $\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$
C-SB3-1203/915	DVB/EVB-VBC	1,69	1203	2,93	915
C-SB3-1635/1354	C-SB3-1203/915	2,29	1635	4,34	1354

#### 4.4.3. Umsatz

Wie eingangs beschrieben wird ein Umsatz von über 99 % als eines der Charakteristika für die Kontrolle der ATRP-Reaktionen genannt.<sup>[108]</sup> Einschränkung ist jedoch miteinzubeziehen, dass ein Großteil dieser Reaktionen, auf die hier Bezug genommen wird, in Lösung stattfindet und nicht in einem zweiphasigen System wie hier beschrieben.

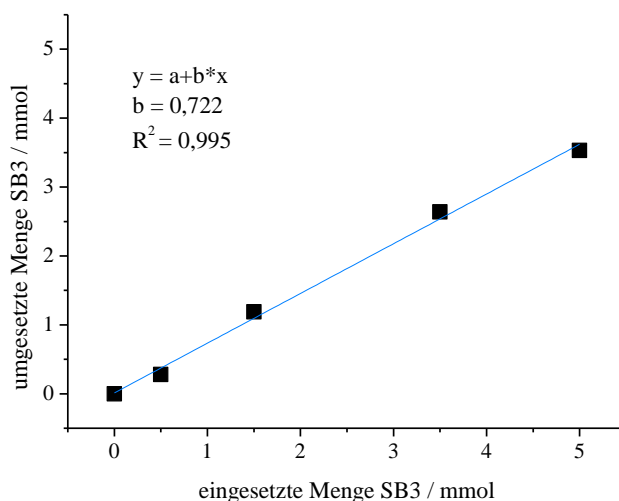


Abbildung 42: Auftragung der umgesetzten Menge an SB3-Monomer gegen die eingesetzte Menge an SB3-Monomer.

Weiterhin werden als Monomere meist Methacrylate verwendet. So ist der verhältnismäßig geringere Umsatz von 75 % (s. Abb. 42), der in dem System aus festem Trägermaterial in wässrigem Lösungsmittel erzielt wurde, nicht zwangsläufig auf fehlende Kontrolle zurückzuführen. Des Weiteren geht mit jeder Änderung einer Systemkomponente, sei es Lösungsmittel, Katalysator, Initiator oder Monomer, eine Änderung der Gleichgewichtskonstante  $K_{ATRP}$  einher.<sup>[94]</sup> Somit kann die Umsatzeinbuße gegenüber den Literaturdaten schlicht auf das verwendete Monomer zurückzuführen sein. J. QIU und K. MATYJASZEWSKI untersuchten die Polymerisation von Styrolderivaten mittels ATRP. Ihren Daten ist zu entnehmen, dass Styrolderivate mit *t*-Butylen- beziehungsweise Methylgruppen in Position vier Umsätze von bis zu 50 % ergeben.<sup>[138]</sup> Diese Ergebnisse wurden unter Verwendung eines Katalysatorsystems aus BiPy und CuBr in Diphenylether bei 110°C erzielt. Somit sind diese ebenfalls nicht direkt vergleichbar mit dem in Abbildung 42 dargestellten Ergebnis, zeigen aber die Bandbreite, die die Bezeichnung ATRP in der Literatur zulässt. Weiterhin bietet sie einen Hinweis darauf, dass der geringere Umsatz unter Verwendung des SB3-Monomers auf den Styrolcharakter zurückzuführen sein kann. Für die Erstellung des dargestellten Umsatzplots wurden die Reaktionen unter Verwendung von TPMA und CuBr bei 0°C durchgeführt (Syntheseroute D).

Zwar konnte eine Auftragung des Umsatzes in Abhängigkeit der Reaktionszeit keinen Aufschluss über die Reaktionskinetik erbringen (vgl. Kapitel 4.3.2.), jedoch können Umsatzmengen pro Zeit abgeschätzt und mit Literaturdaten verglichen werden. Für Styrolmonomere finden sich Molekulargewichte von 1000 bis 100000  $\frac{g}{mol}$ .<sup>[94]</sup> Unter Verwendung des bishydroxylierten Trägermaterials ergaben sich sechs Einheiten pro Initiatorstelle innerhalb von 20 Minuten, was 1698  $\frac{g}{mol}$  entspricht. Für das Trägermaterial DVB/EVB mit 2 % VBC-Anteil ergaben sich zwei Einheiten und 566  $\frac{g}{mol}$  innerhalb von zwei Minuten. Die gewünschte Umsatzmenge liegt somit am unteren Ende der Methode ATRP. Die Umsatzmenge ist den literaturbekannten Umsätzen mit zwei Einheiten pro Minute ähnlich, wobei diese sich wiederum auf Methacrylate beziehen.<sup>[139]</sup> Weiterhin sind die Umsatzmengen in Bezug auf das SB3-Monomer lediglich Schätzungen und nicht voll belastbar. Sie deuten jedoch auf eine für wässrige Systeme typische hohe Gleichgewichtskonstante  $K_{ATRP}$  hin.<sup>[108]</sup>

Auch wenn über die Dispersität und Molekulargewichte keine verlässliche Aussage gemacht werden kann, deuten der gleichbleibende Halogenidgehalt, der Umsatz und die hohen Werte der Gleichgewichtskonstante  $K_{ATRP}$  sowie die Reaktivierbarkeit der Initiatorstellen auf das Vorliegen einer ATRP hin.

## 4.5. Anpassung der Reaktionsführung

Im Rahmen der Untersuchungen zur Funktionalisierung unter ATRP-Bedingungen wurde bedingt durch die Erkenntnisse die Reaktionsführung schrittweise angepasst. Zu Beginn wurde die Reaktionsvorschrift von A. TEIZ und C. GRÜNBERG verwendet. Das Reaktionsschema ist in Abbildung 43 dargestellt. Alle Komponenten der Reaktion bis auf das Kupferbromid werden vorgelegt. Das Kupferbromid wird im Gegenstrom zugegeben und die Reaktionssuspension auf 45°C erhitzt. Nach drei Stunden wird die Reaktion beendet und das Polymer aufgearbeitet.

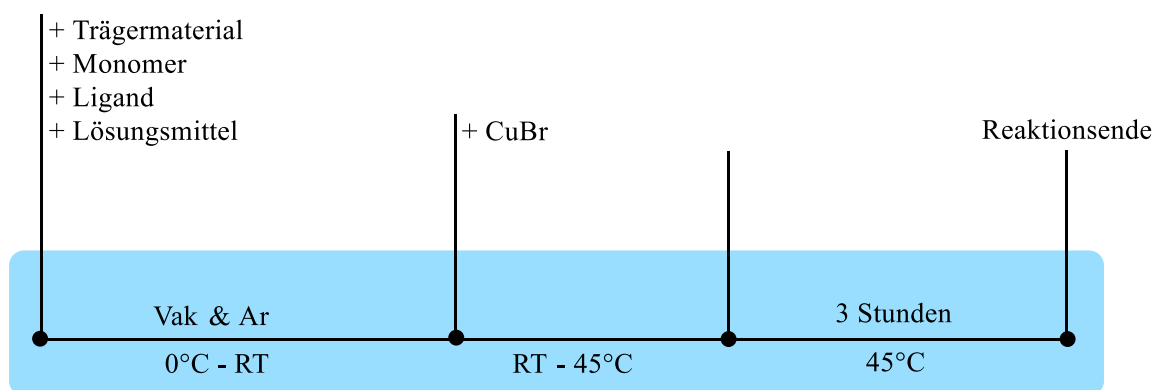


Abbildung 43: Reaktionsschema zu Beginn der Forschungsarbeit (Syntheseroute A).

Durch die Analyse des Chloridgehalts der verwendeten Polymere (s. Kap. 8.5.) ergab sich die Notwendigkeit einer Anpassung des Reaktionsansatzes. Das Katalysatorsystem wurde in ein 1:1-Verhältnis zur Stoffmenge an Initiator des eingesetzten Trägermaterials gesetzt. Das ursprüngliche Verhältnis des Liganden von 1,33 Äquivalenten zum Kupfergehalt von einem Äquivalent wurde zunächst beibehalten, um eine Vergleichbarkeit der Experimente zu gewährleisten. Insgesamt wurde für Syntheseroute B das Verhältnis Initiator/Ligand/CuBr von 1/0,48/0,38 zu 1/1,33/1 geändert. Das Reaktionsschema der Syntheseroute A wurde beibehalten.

Mit der Erkenntnis darüber, dass der Ligand PMDETA aufgrund seiner Struktur zu Nebenreaktionen neigt, wurden sowohl Ansatz als auch Reaktionsschema beim Wechsel zu dem Liganden TPMA angepasst (s. Abb. 44). Bei den Anpassungen wurde sich an bestehender Literatur orientiert.<sup>[140]</sup> Für die Syntheseroute C wurde das Verhältnis

Initiator/Ligand/CuBr von 1:1:1 eingeführt und die Lösungsmittel Methanol und Wasser im Verhältnis von 3:2 (v/v) verwendet. Aufgrund der Löslichkeit des Monomers konnte auf Wasser als Lösungsmittelkomponente nicht gänzlich verzichtet werden, obwohl hiermit in der Regel ein Kontrollverlust einhergeht.<sup>[141]</sup> Die gewählte Lösungsmittelzusammensetzung stellt somit einen Kompromiss auf Kosten der Reaktionskontrolle dar. Das Reaktionsschema wurde dahingehend modifiziert, dass den Katalysatorkomponenten zunächst Zeit eingeräumt wird den Katalysator zu bilden. Dies geschieht getrennt von dem initiatorhaltigen Trägermaterial in einem separaten Kolben in der Monomerlösung. Durch das 1:1-Verhältnis von TPMA und Kupfer sowie die vorherige Bildung des Katalysatorsystems soll die Nebenreaktion des Liganden mit dem Initiator unterdrückt werden.

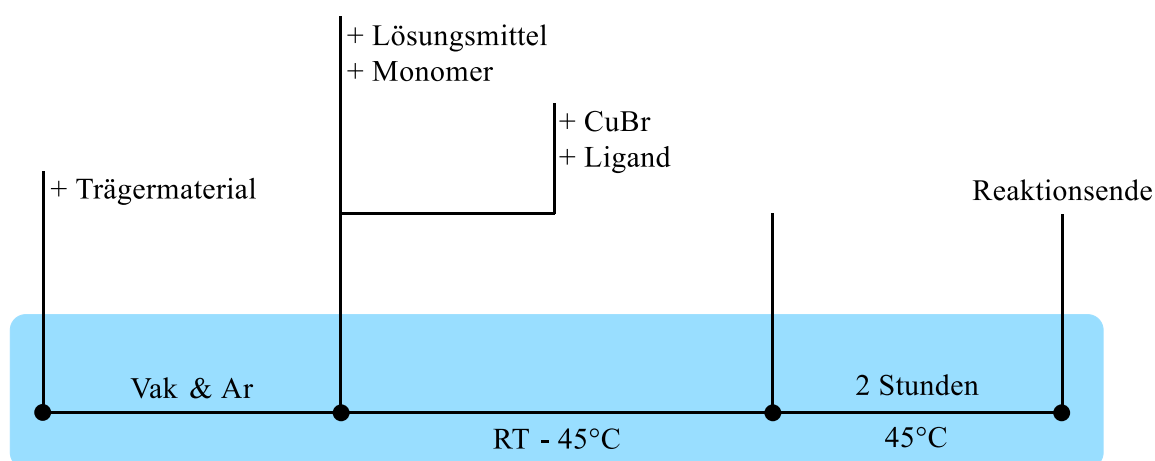


Abbildung 44: Reaktionsschema nach Umstellung auf den Liganden TPMA (Syntheseroute C).

Da aus 4.3. hervorgeht, dass Doppelbindungen auch in Abwesenheit eines Initiators mit dem Monomer reagieren, kann nicht ausgeschlossen werden, dass das Monomer intermolekular über seine Doppelbindung reagiert und so Homopolymer bildet. Um diese Reaktion möglichst zu unterbinden, wurde in einer letzten Anpassung der Reaktionsführung das Monomer erst zusammen mit dem Initiator mit dem Katalysatorsystem in Kontakt gebracht. Abschließend flossen die Erkenntnisse der Temperaturvariation (s. Kap. 4.4.1.) und der Kinetikuntersuchungen (s. Kap. 4.3.2.) in die Reaktionsführung ein, sodass eine Reaktionstemperatur von 0°C gewählt und die

Reaktionszeit auf eine Stunde reduziert wurde. Das hieraus resultierende Reaktionsschema der Syntheseroute D ist in Abbildung 45 gezeigt. Der Reaktionsansatz der Syntheseroute C wurde für D beibehalten.

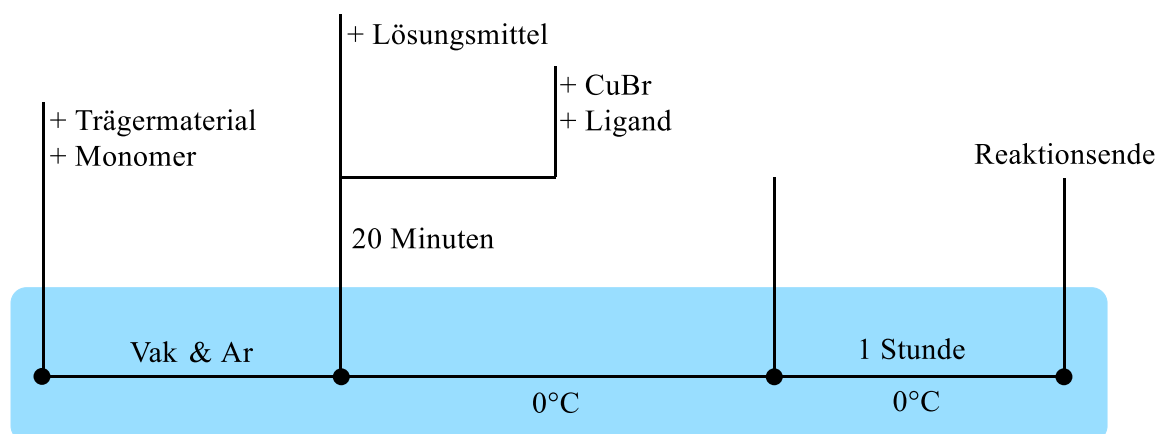


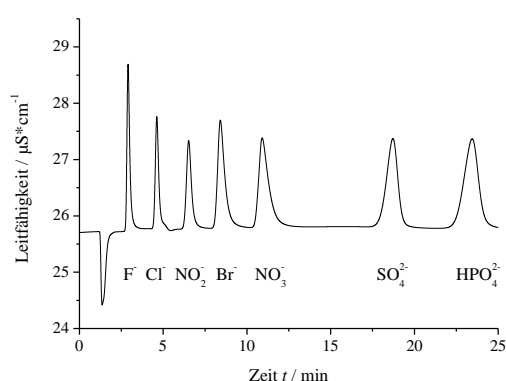
Abbildung 45: Reaktionsschema unter Berücksichtigung der Nebenreaktionen (Syntheseroute D).

Welche Syntheseroute zur Darstellung der untersuchten Materialien Anwendung fand, ist in den jeweiligen Kapiteln vermerkt. Die Synthesevorschriften finden sich in Kapitel 8.7.2. des experimentellen Teils. Die Untersuchungen zum Retentionsmechanismus der zwitterionischen Phasen wurden ausschließlich auf Materialien durchgeführt, die nach Syntheseroute C oder D erfolgten.



#### 4.6. Anwendung zur Synthese klassischer Ionenaustauscher

Zur Synthese klassischer Ionenaustauscher wurden als Monomere VB-DEMA für den Anionenaustauscher und 4-Vinylbenzylsulfonat für den Kationenaustauscher eingesetzt. Wie Abbildung 46 und 47 zeigen, können mit der kupferbasierten Funktionalisierungsmethode sowohl Kationen- als auch Anionenaustauscher dargestellt werden.



Analyt	Bodenzahl N	Asymmetrie- faktor A <sub>S</sub>
Fluorid	15230	1,96
Chlorid	26570	1,53
Nitrit	23760	1,46
Bromid	20540	1,98
Nitrat	17500	2,35
Sulfat	37100	0,84
Phosphat	34500	0,94

Abbildung 46: Chromatogramm mit Kenngrößen unter Verwendung eines VB-DEMA Anionenaustauschers; Eluent:  $7,5 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$  Natriumcarbonat +  $0,75 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$  NaOH; Temperatur:  $45^\circ\text{C}$ ; Detektion: Leitfähigkeit; Probenvolumen:  $20 \mu\text{l}$ ; Fluss:  $0,8 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$ ; Analyten: Fluorid, Chlorid (je 2 ppm), Nitrit (5 ppm), Bromid, Nitrat, Sulfat (je 10 ppm), Phosphat (20 ppm).

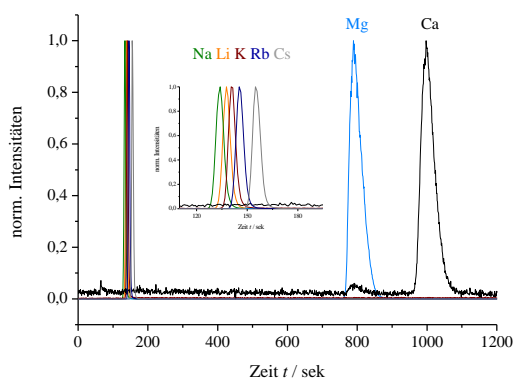
Für die Darstellung des Anionenaustauschers wurde das Trägermaterial DVB/EVB mit 2 % VBC-Anteil und das Monomer VB-DEMA verwendet. Die sieben Standardanionen liegen unter den gewählten Messbedingungen getrennt vor bei einer elementanalytisch bestimmten Kapazität von ca.  $70 \frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$  (exklusive des TPMA-Gehalts) und einer Analysenzeit von 25 Minuten.

Zur standardisierten Herstellung von Anionenaustauschern mittels Pfropfpolymerisation werden 2 mmol Monomer eingesetzt und eine Trennung der Anionen innerhalb von 25 Minuten unter denselben Messbedingungen wie in Abbildung 46 beschrieben

erhalten.<sup>[20]</sup> Für die Herstellung des Anionenaustauschers mittels der kupferkatalysierten Funktionalisierungsmethode werden lediglich 0,3 mmol des Monomers VB-DEMA benötigt, was einen ökonomischen Vorteil mit sich bringt.

Die Asymmetriefaktoren liegen für Fluorid, Bromid, Nitrat und Sulfat außerhalb des für auf Poly-DVB/EVB-Material basierenden realistischen Zielwerten der Anionenanalytik von 0,9-1,7.<sup>[127]</sup> Die Bodenzahlen wurden über Gleichung 9 berechnet und in Relation zur Säulenlänge gebracht. Die erhaltenen Werte liegen im Bereich von 15000 bis 37100 m<sup>-1</sup> und somit wie die Asymmetriewerte nur anteilig im gewünschten Bereich von 30000 bis 65000 m<sup>-1</sup>.<sup>[127]</sup>

Unter Verwendung des Kationenaustauschers mit einer elementanalytisch bestimmten Kapazität von ca. 40  $\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$  wird die für sulfonsäurebasierte Austauscher bekannte Gruppentrennung unter isokratischen Bedingungen erhalten.<sup>[142]</sup> Die Bodenzahlen liegen mit Ausnahme von Magnesium zwischen 33000 und 45500 m<sup>-1</sup>. Neben Magnesium mit einem Asymmetriefaktor von 2,51 weist auch das ebenfalls zweiwertige Calcium einen hohen Asymmetriefaktor von 1,99 auf. Da die Bodenzahlen ohne Berücksichtigung der Asymmetriefaktoren bestimmt wurden, was der Formelgrundlage unter Verwendung der Software MagIC.net 3.2 entspricht<sup>[35]</sup>, zeigt sich ein klarer Zusammenhang zwischen Peaksymmetrie und Bodenzahl.



Analyt	Bodenzahl N	Asymmetrie- faktor $A_s$
Natrium	33850	1,08
Lithium	42580	1,19
Kalium	44590	1,23
Rubidium	44590	1,26
Cäsium	45430	1,40
Magnesium	25140	2,51
Calcium	33530	1,99

Abbildung 47: Normierte Chromatogramme mit Kenngrößen unter Verwendung eines VB-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>Na<sup>+</sup>-Kationenaustauschers; Eluent: 15  $\frac{\text{mmol}}{\text{l}}$  HNO<sub>3</sub>; Temperatur: 45°C; Detektion: ICP-MS; Probenvolumen: 20  $\mu\text{l}$ ; Fluss: 0,8  $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$ .

Durch eine Verbesserung der Symmetrien sollten Bodenzahlen im Zielbereich erreicht werden können. Zur Darstellung der Ionenaustauscher auf Basis von VB-DEMA und VB-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>Na<sup>+</sup> wurden jeweils nur geringe Mengen an Monomer eingesetzt im Vergleich zur Darstellung zwitterionischer Materialien. Die Darstellungsmethode kann hinsichtlich geringer Monomermengen weiter optimiert werden, indem das Monomer als Lösung in die Synthese eingebracht wird, um eine homogenere Reaktionslösung zu erhalten und so ggf. eine gleichmäßigere Funktionalisierung des Trägermaterials. Weiterhin wurden die Synthesen aufgrund der Sauerstoff- und Wasserempfindlichkeit in Kolben nach SCHLENK unter Verwendung von Magnet-Rührstäben durchgeführt. Eine Umstellung auf hängende Rührwerke ginge mit einer geringeren mechanischen Belastung des Trägermaterials während der Synthese einher und könnte ebenfalls zu einer Performancesteigerung führen. Zur Durchführung beider Änderungen ist eine Hochskalierung des Ansatzes nötig. Nutzen und Vorteil dieser Synthesemethode stellen einerseits der hohe Monomerumsatz von ca. 30 % für den Kationenaustauscher und ca. 50 % für den Anionenaustauscher sowie andererseits die kurze Reaktionszeit dar.

## 5. Darstellung zwitterionischer Phasen

Um den Einfluss der Ladungsanordnung auf den zwitterionischen Retentionsmechanismus zu untersuchen, wurden verschiedene Ladungsanordnungen auf den Trägermaterialien realisiert, über welche in diesem Kapitel ein Überblick gegeben werden soll. Die verwendeten Trägermaterialien, ihre Zusammensetzung sowie ihre Partikeleigenschaften sind in Kapitel 8.4 aufgelistet. Abgesehen von den Untersuchungen zur Funktionalisierungsmethode wurden alle Untersuchungen zur Klärung des Retentionsmechanismus unter Verwendung von Austauschermaterialien auf Poly-DVB/EVB-Basis durchgeführt. Alle verwendeten Trägermaterialien wurden von L. BOHRA mittels UGELSTAD-Verfahren dargestellt. Diese Polymerisationstechnik zählt zu den Saatverfahren, mittels derer durch zwei Quellschritte mit geeigneten Monomeren und Initiatoren aus monodispersen Saatlatex poröse Polymerpartikel, das Trägermaterial, hergestellt werden.<sup>[143]</sup> Auf das Trägermaterial wurde kupferkatalysiert die gewünschte Funktionalität aufgebracht. Neben den kommerziell erhältlichen Monomeren 4-Vinylbenzyltrimethylammoniumchlorid und 4-Vinylbenzylsulfonat, wurden die zwitterionischen Monomere SB3, SB4, iSB3 und iSB4 synthetisiert und zur Funktionalisierung eingesetzt (s. Abb. 48).

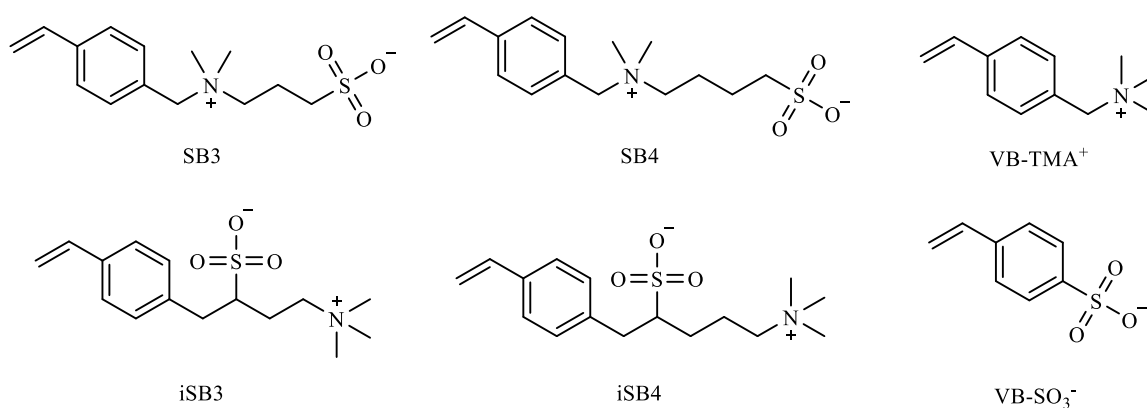


Abbildung 48: Zur Funktionalisierung verwendete Monomere.

### 5.1. Synthese zwitterionischer Monomere

Die Synthese zwitterionischer Monomere erfolgte jeweils in Anlehnung an die von L. SONNENSCHNIGER entwickelten Syntheserouten.<sup>[17,22]</sup> Die Darstellung zwitterionischer Monomere zur Funktionalisierung der Trägermaterialien bietet die Vorteile, dass sowohl

die Ladungsanordnung als auch das Ladungsverhältnis definiert sind und somit die Ladungsneutralität des resultierenden Materials gewährleistet ist. Styrolbasierte Monomere weisen weiterhin den Vorteil einer hohen Hydrolysestabilität auf.<sup>[52]</sup>

### 5.1.1. Synthese literaturbekannter Sulfobetainmonomere

Die von L. SONNENSCHN in Anlehnung an W. JIANG und K. IRGUM entwickelten Synthesen der Sulfobetainmonomere SB3 und SB4 (s. Abb. 48) wurden in Hinblick auf die verwendete Lösungsmittelmenge und die Reaktionsdauer, welche für beide Synthesen reduziert wurden bei etwa gleichbleibender Ausbeute, modifiziert.<sup>[17,22,60]</sup> Für das SB3-Monomer wurde lediglich ein Viertel der Lösungsmittelmenge verwendet und die Reaktionszeit von zwei Tagen auf vier Stunden reduziert, bei einer Einbuße von 13 % der Ausbeute.<sup>[17]</sup> Für das SB4-Monomer wurde ebenfalls auf ein Viertel des Lösungsmittels und 50 % der Reaktionszeit reduziert, wodurch die Ausbeute um ein Drittel abnahm.<sup>[17]</sup> Die Synthese der Vorstufe der beiden Monomere SB3 und SB4 wurde nicht modifiziert, ergab jedoch eine Steigerung der Ausbeute von 62 % auf 85 %.<sup>[22]</sup> Während das 4-Vinylbenzyl-*N,N*-dimethylamin kühl und unter Inertgasatmosphäre gelagert oder direkt weiter umgesetzt werden sollte, zeigten sich für die Monomere SB3 und SB4 keine Alterungserscheinungen durch Verschluss unter Luft oder Lagerung bei Raumtemperatur. Ebenso ist die Verwendung von 4-*tert*-Butylbrenzcatechin als Inhibitor nicht notwendig.

### 5.1.2. Synthese inverser Sulfobetainmonomere

Die Synthese der inversen Sulfobetainmonomere iSB3 und iSB4 gestaltet sich hingegen anspruchsvoller als die Synthese ihrer Analoga SB3 und SB4.

#### 5.1.2.1. Monomersynthese iSB3

Die Synthesestrategie für das Monomer iSB3 wurde aus der Dissertation von L. SONNENSCHN übernommen, wohingegen die beiden letzten Syntheseschritte modifiziert werden mussten, um das jeweilige Produkt zu erhalten (s. Abb. 49).<sup>[17]</sup> Die Darstellung des 4-Vinylbenzyljodids erfolgt quantitativ über eine FINKELSTEIN-Reaktion.<sup>[17,127]</sup> Das Produkt ist lichtempfindlich und sollte direkt weiter umgesetzt werden, um optimale Ergebnisse zu erzielen. Der Schwefel des Sulfobetains wird über

1,3-Propansulton mithilfe von *n*-Butyllithium als Deprotonierungsreagenz eingeführt.<sup>[144]</sup> Das 1,3-Propansulton wird von der *European Chemical Agency* ECHA als canzerogen eingestuft und sollte mit entsprechender Vorsicht behandelt werden.<sup>[145]</sup> Weiterhin ist die Verwendung trockener Lösungsmittel zwingend notwendig, da sowohl *n*-Butyllithium als auch das Sulton wasserempfindlich sind.

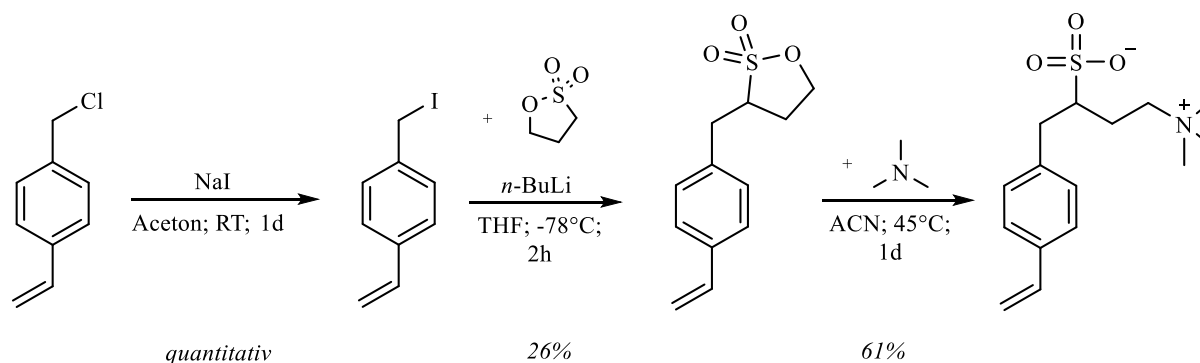


Abbildung 49: Reaktionsschema zur Synthese des iSB3-Monomers.

Die Ausbeute der zweiten Stufe fällt mit 26 % gering aus. Eine Begründung hierfür könnte die Instabilität des Reagenzes gegenüber Wasser sein. Das Edukt 4-Vinylbenzyljodid wurde zwar vor der Verwendung über Magnesiumsulfat getrocknet, da die Synthese von 1-(Vinylbenzyl)-1,3-propansulton jedoch ausschließlich mit nach Standardvorschrift<sup>[146]</sup> getrocknetem und in Edelstahlsäulen über Absorptionsmittel (Aluminiumoxid/Molsieb 3 Å/R311G-Katalysator (BASF AG)) gelagertem Lösungsmittel zu realisieren war, könnte die einfache Methode des Trocknens über Magnesiumsulfat nicht ausreichend gewesen sein. Des Weiteren wurde das 1,3-Propansulton ohne Aufreinigung oder Trocknung eingesetzt. In Anlehnung an die Vorschrift von GALIN *et al.* wird das Zielmonomer iSB3 durch Öffnung des Sultons mittels Trimethylamin erhalten.<sup>[147]</sup>

#### 5.1.2.2. Monomersynthese iSB4

Die Syntheseroute zur Darstellung des Monomers iSB4 erfolgte in Anlehnung an die iSB3-Synthese. Anstelle des 1,3-Propansultons wurde 1,4-Butansulton im zweiten Syntheseschritt verwendet (s. Abb. 50). Diese Stufe gelingt mit einer Ausbeute von 48 %

deutlich besser als ihr Analogon der iSB3-Synthese. Somit ist die geringere Ausbeute auf die Eigenschaften der Sultone zurückzuführen und nicht primär auf die Wahl der Reagenzien. Beide Sultone weisen keine nennenswerte Ringspannung auf, aber unterscheiden sich jedoch stark in ihrer Hydrolyserate, welche ein Verhältnis von 37:1<sup>[148]</sup> bzw. 50:1<sup>[149]</sup> für 1,3-Propansulton zu 1,4-Butansulton beträgt.<sup>[150]</sup> Die insgesamt niedrigen Ausbeuten dieses Syntheseschritts können des Weiteren mit der Konkurrenzreaktion des Sultonöffnens durch das *n*-Butyllithium begründet werden.<sup>[150]</sup>

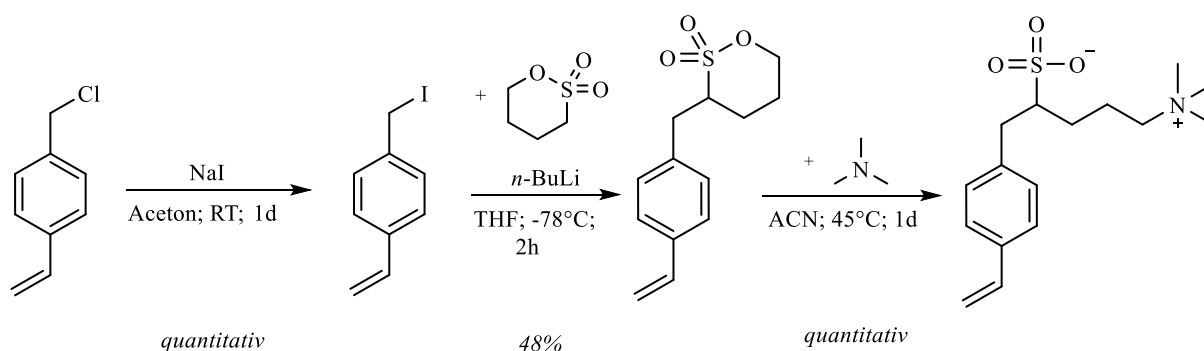


Abbildung 50: Reaktionsschema zur Synthese des iSB4-Monomers.

Da stärkere Deprotonierungsreagenzien wie beispielsweise *t*-Butyllithium das Lösungsmittel Tetrahydrofuran deprotonieren können, wurde von dem Einsatz eines solchen abgesehen.

Die Ringöffnung des Sultons durch Trimethylamin erfolgt quantitativ und wiederum deutlich besser als im Fall des iSB3-Analogons. Einerseits benötigt die Aufreinigung des iSB4-Monomers aufgrund feinerer Kristallstrukturen weniger Lösungsmittel; andererseits ist eine leichte Überbestimmung in diesem Fall realistisch, da dieses Zwitterion sehr hygroskopisch ist. Während das iSB3-Monomer keine Alterungserscheinungen durch Luftkontakt zeigt, beginnt sich das iSB4-Monomer in kürzester Zeit aufgrund der Luftfeuchtigkeit aufzulösen. Dies zeigt sich auch in den elementaranalytischen Daten. Obwohl das Produkt unter Schutzgasatmosphäre eingewogen wurde, sind die Werte für Sauerstoff und Wasserstoff erhöht, während im Umkehrschluss Kohlenstoff-, Stickstoff und Schwefelwerte unter den Erwartungswerten liegen (vgl. Kap. 7.3.5.). Das iSB4-Monomer sollte daher zwingend unter Schutzgasatmosphäre gelagert werden oder in

Lösung, sofern dies der weiteren Verwendung nicht widerspricht. Das Trocknen der inversen Monomere ist aufgrund ihrer Eigenschaften zeitaufwendig.

### 5.2. Untersuchte zwitterionische Phasen

Unter Verwendung der in Kapitel 5.1. beschriebenen Monomere wurden die DVB/EVB-Trägermaterialien zwitterionisch funktionalisiert. Mittels der auf ATRP basierenden Funktionalisierungsmethode wurden stationäre Phasen mit hohen Kapazitäten von bis zu  $1500 \frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$  hergestellt. Neben den stationären Phasen, die mit den zwitterionischen Monomeren SB3, iSB3, SB4 und iSB4 funktionalisiert wurden, wurden auch die kommerziell erhältlichen Monomere 4-Vinylbenzyltrimethylammoniumchlorid und 4-Vinylbenzylnatriumsulfonat eingesetzt, um einerseits Ionenaustauscher und andererseits ein Mischmaterial zu generieren (s. Abb. 48). Die so erhaltene zwitterionische Phase kann auch als *mixed mode* Phase bezeichnet werden. Die unterschiedlichen Ladungsanordnungen der untersuchten Phasen sind in Abbildung 51 schematisch dargestellt. Zur Darstellung der *mixed mode* Phase wurden beide Monomere, 4-Vinylbenzyltrimethylammoniumchlorid und 4-Vinylbenzylnatriumsulfonat, in einem Syntheseschritt eingesetzt, sodass von einer zufälligen Anordnung der Ladungen ausgegangen wird.

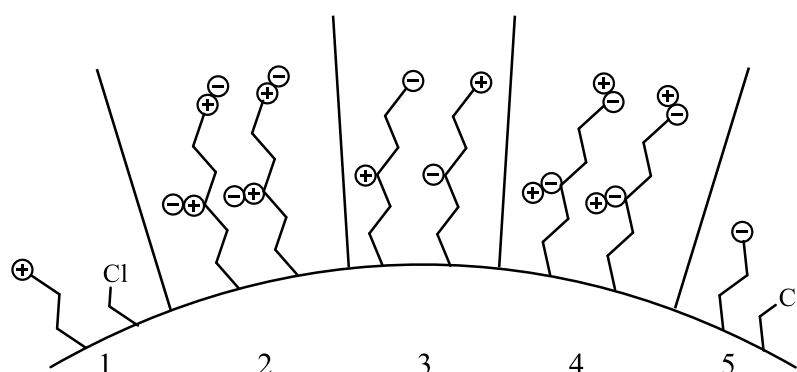


Abbildung 51: Schematische Ladungsanordnung der untersuchten stationären Phasen; Anionenaustauscher (1), SB-Austauscher (2), *mixed mode*-Austauscher (3), iSB-Austauscher (4), Kationenaustauscher (5).



Die zwitterionischen Phasen, die auf den Sulfobetainen SB3 bzw. SB4 basieren, stellen nach dem derzeitigen Verständnis des ZIC-Mechanismus Anionenaustauscher dar. Mittels der inversen Sulfobetaine iSB3 und iSB4 konnten erstmals stationäre Phasen mit umgekehrter Ladungsanordnung unter Verwendung derselben ladungstragenden Funktionalitäten synthetisiert werden. Dieser Austauscher ist nach derzeitigem Verständnis des ZIC-Mechanismus als Kationenaustauscher zu bezeichnen.

Die Kapazitäten der zwitterionischen Phasen wurden anhand elementanalytischer Daten bestimmt und betragen etwa  $900 \frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$ ; für die iSB4-Phase  $500 \frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$ . Damit sind diese stationären Phasen nach Maßstäben der Ionenaustauschchromatographie als hochkapazitiv zu bezeichnen ( $Q < 100 \frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$ : niedrige Kapazität;  $100 \frac{\mu\text{mol}}{\text{g}} < Q < 200 \frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$ : mittlere Kapazität;  $Q > 200 \frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$ : hohe Kapazität).<sup>[9]</sup>

Da die zwitterionischen stationären Phasen auf Ionenaustauschverhalten untersucht werden sollen, wurden des Weiteren Anionen- und Kationenaustauschermaterialien synthetisiert, die aufgrund desselben Trägermaterials und derselben Funktionalisierungsmethode gute Vergleichbarkeit bieten. Als Funktionalität der Anionenaustauschersäule dient 4-Vinylbenzyltrimethylammoniumchlorid, während die Kationenaustauschfunktionalität über das Monomer 4-Vinylbenzylnatriumsulfonat eingebracht wurde. Somit wurden den Ladungsträgern des Sulfobetains ähnliche Monomere gewählt (vgl. Abb. 48). Die Kapazitäten liegen mit  $43 \frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$  für den Kationenaustauscher und  $70 \frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$  (exkl. des auf den TPMA-Anteil entfallenden N-Gehalts) für den Anionenaustauscher deutlich unter denen der zwitterionischen Materialien. Sowohl der Kationen- als auch Anionenaustauscher sind als niederkapazitiv anzusehen. Während die mittlere Kettenlänge der zwitterionischen stationären Phasen drei bzw. zwei Einheiten beträgt, besetzen die klassischen Austauscher aufgrund der niedrigen Kapazität im Mittel nur zwei Drittel (Anionenaustauscher) bzw. unter 14 % (Kationenaustauscher) der Initiatorstellen.

## 6. Charakterisierung der zwitterionischen Phasen

Mittels der Charakterisierung der in Kapitel 5 vorgestellten zwitterionischen stationären Phasen wird der Einfluss der unterschiedlichen Ladungsanordnungen auf das Retentionsverhalten untersucht. Da neben der Art der zwitterionischen Funktionalisierung sowohl Kapazität als auch das Trägermaterial einen Einfluss auf das Retentionsverhalten haben können, wird auch hierauf in eigenen Teilkapiteln eingegangen. Um die zwitterionischen Phasen zu charakterisieren, wird einerseits mit rein wässrigen Eluenten gearbeitet (ZIC) und andererseits mit Modifizieranteil (HILIC).

### 6.1. ZIC-Bedingungen

Unter ZIC-Bedingungen werden anhand von Eluentvariationen die stationären Phasen unterschiedlicher Ladungsanordnung auf ihr Ionenaustauschverhalten hin untersucht und mit klassischen Ionenaustauschern verglichen. Weiterhin wird in diesem Kapitel neben dem Einfluss der Ladungsanordnung der Einfluss der Kapazität und des Trägermaterials auf die Retention behandelt.

#### 6.1.1. Einfluss der Kapazität

Eines der Ziele dieser Arbeit ist die Darstellung zwitterionischer Austauscher hoher Kapazität, was über den kupferkatalysierten Syntheseweg in Anlehnung an die ATRP gelungen ist. Zunächst wird in diesem Kapitel die Auswirkung der Kapazitätssteigerung auf das Retentionsverhalten am Beispiel der SB3-funktionalisierten Phase untersucht. In Tabelle 15 sind die zur Synthese eingesetzten Monomermengen sowie die Elementgehalte der resultierenden Materialien aufgeführt.

Tabelle 15: Kapazitäten der untersuchten Austauschermaterialien.

Bezeichnung	Eingesetzte Menge SB3 / $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$	N / $\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$	S / $\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$
C-SB3-1600	1	1599	1401
C-SB3-1350	0,5	1345	1177
C-SB3-1150	0,35	1128	959
C-SB3-650	0,15	653	508
C-SB3-300	0,05	286	136

Sowohl für Anionen als auch für Kationen zeigt sich eine Steigerung der Retentionsfaktoren infolge höherer Kapazität, die über den Stickstoffgehalt via Elementanalyse bestimmt wurde (vgl. Abbildungen 52 und 53). Die Steigerung der Anionen-retention auf SB3-funktionalisierten Trägermaterialien aufgrund höherer Kapazität stimmt mit den Ergebnissen von A. RASHEED und A. SEUBERT überein.<sup>[13]</sup> Diese untersuchten mit 100 bis 280  $\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$  eine kleinere Kapazitätsspanne unterhalb der hier gezeigten Ergebnisse und fanden einen leichten Anstieg der Anionenretention. Die hier betrachtete Kapazitätsspanne erstreckt sich von 286  $\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$  bis 1599  $\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$ .

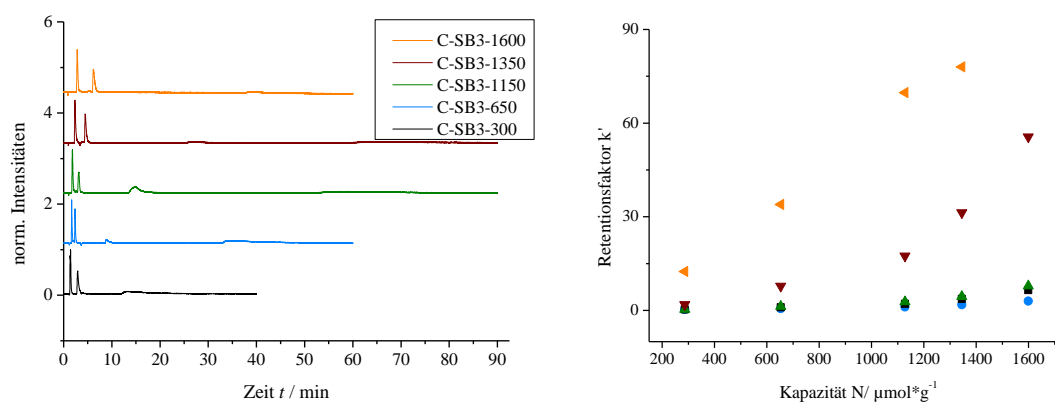


Abbildung 52: Chromatogramme unter Verwendung variierender Kapazitäten der SB3-funktionalisierten stationären Phase (links) und Retentionsfaktoren der Analyten (Nitrat ▲, Iodid ▼, Thiocyanat ◀, Nitrit ●, Bromid ■) in Abhängigkeit der N-Kapazität (rechts); Eluent: 15  $\frac{\text{mmol}}{\text{l}}$  Natriumacetat pH 4,75; Temperatur: 45°C; Detektion: UV/VIS ( $\lambda=225 \text{ nm}$ ); Probenvolumen: 20  $\mu\text{l}$ ; Fluss: 0,8  $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$ .

Während sich für Bromid und Nitrat unter Verwendung des SB3-Monomers zur Funktionalisierung aus der Auftragung des Retentionsfaktors gegen die Kapazität eine Steigung von 0,004 bzw. 0,005 ergibt, zeigt ein klassischer Anionenaustauscher Steigungen von 0,03 bzw. 0,037. Der zum Vergleich herangezogene Anionenaustauscher basiert auf Poly-DVB/EVB und wurde mit VB-DEMA funktionalisiert.<sup>[20,151]</sup> Die Messungen der VB-DEMA-Säulen erfolgten unter Verwendung eines Carbonateluenten, sodass die SB3-funktionalisierten Phasen, die unter Verwendung eines Natriumacetat-

eluenten genutzt wurden, unter Anionenaustauschgesichtspunkten höhere Retentionen und somit höhere Steigungen aufweisen sollten (vgl. Gleichung 18, Kap. 2.2.4.). Dies ist jedoch nicht der Fall. Die Kapazitätssteigerung der zwitterionischen Phasen hat einen deutlich geringeren Einfluss auf die Retention der Anionen als dies bei klassischen Anionenaustauschern zu beobachten ist.

Unter Miteinbeziehung des Retentionsmodells der Anionenaustauschchromatographie zeigt sich, dass die logarithmierten Retentionsfaktoren doppelt so groß sein müssten, um denselben Analytladungswert  $x$  für Bromid und Nitrat zu erhalten wie er sich aus Messungen unter Verwendung der VB-DEMA-Materialien ergibt. Diese Annahme setzt voraus, dass die anderen Terme der Gleichung 18 sich mit der Austauschkapazität nicht ändern und, dass das Retentionsmodell sich auf zwitterionische Phasen anwenden lässt. Insbesondere die Eluentvariationen deuten darauf hin, dass das Retentionsmodell zu stark vereinfacht ist, um es auf zwitterionische Phasen anwenden zu können.

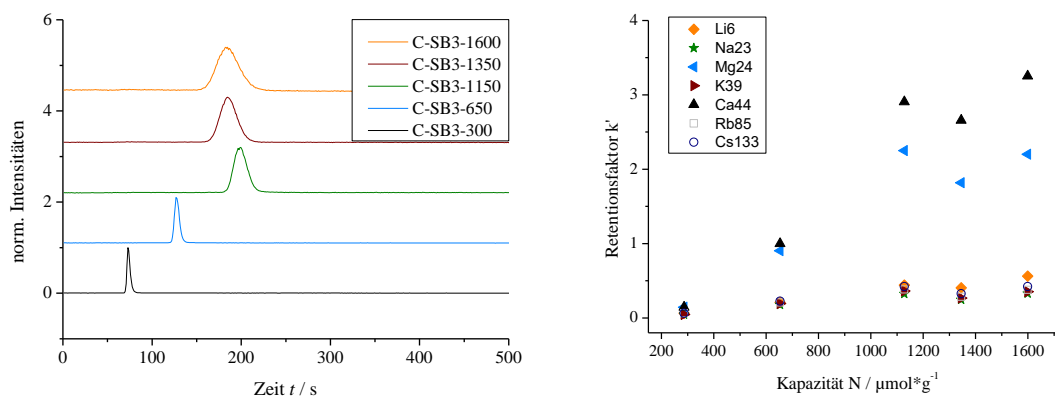


Abbildung 53: Chromatogramme unter Verwendung variierender Kapazitäten der SB3-funktionalisierten stationären Phase am Beispiel Calcium (links) und Retentionsfaktoren der Analyten (Calcium  $\blacktriangle$ , Magnesium  $\blacktriangleleft$ , Rubidium  $\square$ , Cäsium  $\circ$ , Lithium  $\blacklozenge$ , Kalium  $\blacktriangleright$ , Natrium  $\star$ ) in Abhängigkeit der N-Kapazität (rechts); Eluent:  $15 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$   $\text{HNO}_3$ ; Temperatur:  $45^\circ\text{C}$ ; Detektion: ICP-MS; Probenvolumen:  $20 \mu\text{l}$ ; Fluss:  $0,8 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$ .

Weiterhin sollte sich zumindest das Verhältnis von mobiler zu stationärer Phase infolge der höheren SB3-Kapazitäten ändern. Die Funktionalisierung des Trägermaterials resultiert in einer Gewichtszunahme von 4 % für die Charge C-SB3-300 bis zu 66 % für

die Charge C-SB3-1600 und sollte somit sowohl Partikelgrößen als auch das Phasenverhältnis beeinflussen. Die Peakverbreiterung trotz ähnlicher Retentionszeiten, die bei den Kationenmessungen zu beobachten ist, kann ebenso über die Annahme einer Partikelvergrößerung infolge der Kapazitätssteigerung erklärt werden.

Zur Abhängigkeit der Kationenretention von der Sulfobetainkapazität sind bisher keine Arbeiten publiziert. Wie für die Anionenretention zeigen die Ergebnisse in Abbildung 53 eine Zunahme der Kationenretention in Abhängigkeit höherer Austauscherkapazität.

### 6.1.2. Einfluss des Trägermaterials

L. SONNENSCHEN und A. RASHEED verwendeten für ihre Untersuchungen des ZIC-Retentionsmechanismus stationäre Phasen auf Basis von Poly-DVB/EVB. Um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit mit denen vorangegangener Arbeiten abschätzen zu können, wird in diesem Kapitel anhand kapazitiv vergleichbarer stationärer Phasen der Einfluss des Trägermaterials auf die Trennung untersucht.

Die drei SB3-funktionalisierten Phasen wurden auf Basis von Poly-DVB/EVB (D-SB3-350S), Poly-DVB/EVB mit 2 % VBC-Anteil (C-SB3-500S) und Poly-DVB/EVB mit VBC-Anteil sowie oxidierten vinylischen Doppelbindungen (O-SB3-450S) synthetisiert. Der VBC-Anteil des Trägermaterials, welches für die Darstellung des Materials O-SB3-450S genutzt wurde, betrug 2 % und somit ebensoviel wie das Material C-SB3-500S, jedoch wurde infolge der Oxidation der Doppelbindungen der Chloridanteil auf etwa 0,4 % reduziert.

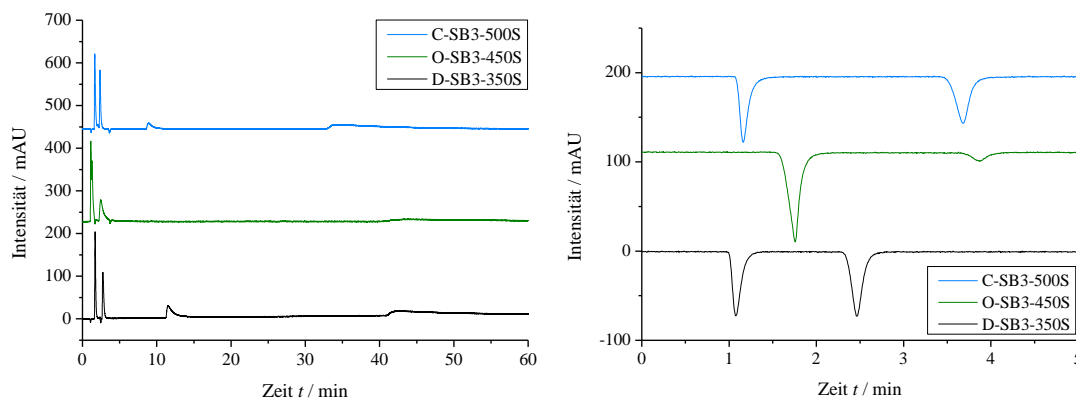


Abbildung 54: Chromatogramme unter Verwendung von SB3-funktionalisierten Phasen auf Basis unterschiedlicher Trägermaterialien.

Eluent: 15 mmol NaAc-Eluent pH 4,75; Temperatur: 45°C; Detektion: UV/VIS ( $\lambda=225$  nm); Probenvolumen: 20  $\mu$ l; Fluss: 0,8  $\frac{ml}{min}$ ; Analyten: Nitrit, Nitrat, Bromid, Iodid, Thiocyanat (links); Wasser (rechts).

Die Chromatogramme in Abbildung 54 zeigen, dass bei einem vergleichbaren Funktionalisierungsgrad die tatsächliche Austauschkapazität auf Basis des VBC-freien Trägermaterials höher ist als die auf Basis des VBC-haltigen Trägermaterials. Der Grad

der Funktionalisierung ist für das Poly-DVB/EVB-Material sogar geringer als für das Poly-DVB/EVB-Material mit VBC-Anteil. Da in dem vorangegangenen Kapitel gezeigt werden konnte, dass ein höherer Funktionalisierungsgrad mit einer Steigerung der Retention einhergeht, muss der hier gefundene Unterschied auf das Trägermaterial zurückzuführen sein.

Das Chromatogramm unter Verwendung des zusätzlich oxidierten Trägermaterials zeigt die geringsten Retentionszeiten. Des Weiteren weist hier Nitrat die kürzeste Retentionszeit auf. Die insgesamt geringeren Retentionszeiten können auf die gesteigerte Hydrophilie der stationären Phase zurückzuführen sein, da polarisierbare Anionen stärker auf hydrophoben als auf hydrophilen stationären Phasen retardiert werden.<sup>[41]</sup> Nitrat zeigt weiterhin stärkere Retention auf DVB-VBC-basierten stationären Phasen, was mit stabilisierenden  $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Aromaten des Trägermaterials und den Elektronenwolken des Nitrats begründet wird.<sup>[152]</sup> Die oxidierten vinylischen Doppelbindungen steigern somit nicht nur die Hydrophilie, sondern stören gleichzeitig die Wechselwirkung der Analyten mit dem Trägermaterial.

Bei der Injektion von Wasser auf die Säulen ergeben sich jeweils zwei negative Signale (s. Abb. 54). Das Signal mit der höheren Retentionszeit ist dem Acetat zuzuschreiben. Ist die Konzentration der *bulk*-Phase höher als die injizierte Konzentration führt dies zu negativen Signalen.<sup>[153]</sup> Trifft die Wasserfront auf den Säulenkopf, wird das Acetat der stationären Phase freigesetzt. Je kleiner das negative Signal ist, desto ähnlicher ist die Acetatkonzentration der stationären Phase der Konzentration der *bulk*-Phase. Die Signalfäche korreliert mit der Retention der Analyten auf den jeweiligen Säulen. Für die Poly-DVB/EVB-basierte Säule zeigt sich das Signal mit der größten Intensität, was folglich für wenig Acetat in der stationären Phase spricht, während für das oxidierte Trägermaterial nahezu die Konzentration der *bulk*-Phase erreicht wird. Das Acetatsignal der Säule C-SB3-500S liegt dazwischen. Da die Acetationen im Sinne der Ionenaustauschchromatographie die Konkurrenz um die Austauscherplätze darstellen, kann dies eine Begründung für die höheren Retentionszeiten auf dem Poly-DVB/EVB-Material gegenüber dem oxidierten Poly-DVB/EVB mit VBC-Anteil sein.

Der Abstand der beiden Signale scheint mit dem Funktionalisierungsgrad zu korrelieren, diese Abhängigkeit ist jedoch zufällig, da sie im Rahmen der Kapazitätsuntersuchungen nicht bestätigt werden konnte.

Das erste Signal kann sowohl Natrium als auch Wasser zugeordnet werden. Da C-SB3-500S und D-SB3-350S eine ähnliche Lage des Signals aufweisen und das hydrophilere Material O-SB3-450S eine größere Retentionszeit, spricht dies für den Analyten Wasser.

In Abbildung 55 sind die Kationentrennungen auf den unterschiedlichen Materialien dargestellt. Die Natriumretentionen sind aufgrund unterschiedlicher Eluenten nicht mit den Retentionszeiten aus den Wasserinjektionen zu vergleichen, jedoch zeigen sich hier keine Unterschiede in der Retentionszeit für die unterschiedlichen Materialien. Des Weiteren zeigt das oxidierte Trägermaterial erneut die geringste Retention im Vergleich zu Poly-DVB/EVB- und VBC-haltigem Poly-DVB/EVB-Material. Wenn das Signal mit der geringen Retention der Wassermessungen Natrium sein sollte, wären folglich auch höhere Kationenretentionszeiten unter Verwendung des oxidierten Materials im Vergleich zu den beiden anderen Materialien zu erwarten. Dies ist jedoch nicht der Fall.

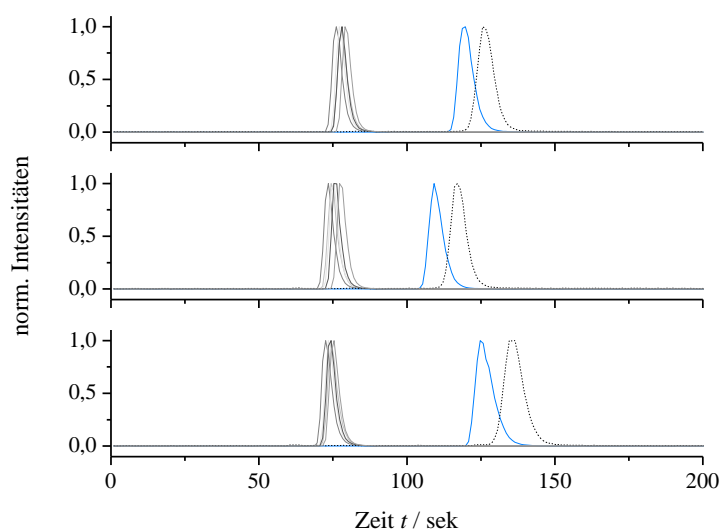


Abbildung 55: Normierte Chromatogramme unter Verwendung von SB3-funktionalisierten Phasen auf Basis unterschiedlicher Trägermaterialien.: C-SB3-500S (oben), O-SB3-450S (mitte), D-SB3-350S (unten).

Eluent:  $15 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$   $\text{HNO}_3$ ; Analyten: Calcium ---, Magnesium —; Rubidium, Cäsium, Lithium, Kalium, Natrium (Coelution, Graustufen); Temperatur:  $45^\circ\text{C}$ ;

Detektion: ICP-MS; Probenvolumen:  $20 \mu\text{l}$ ; Fluss:  $0,8 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$ .



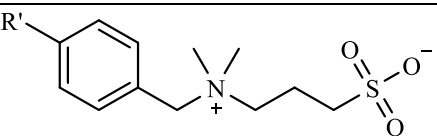
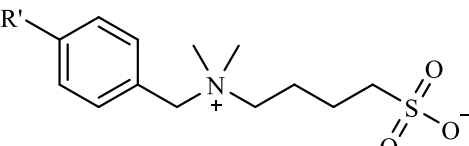
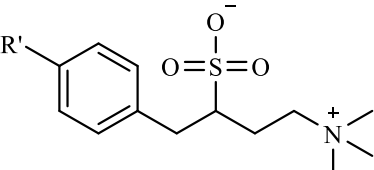
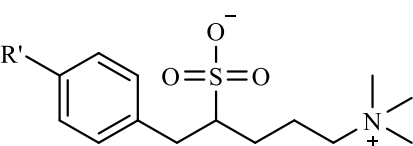
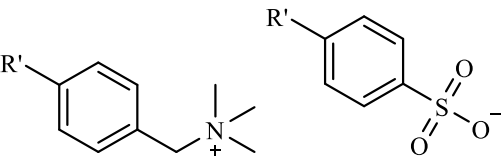
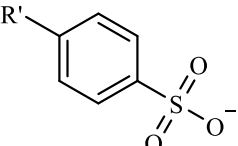
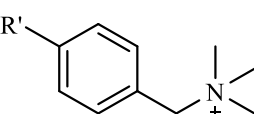
Die Untersuchung der Kationenretention unter Verwendung von SB3-funktionalisierten Phasen auf Basis unterschiedlicher Trägermaterialien weist denselben Trend auf wie die Untersuchung auf Anionenretention. Während die einwertigen Kationen in allen drei Fällen coeluieren, zeigt das Material auf Poly-DVB/EVB-Basis die höchste Retention für die zweiwertigen Kationen des Calciums und Magnesiums. Die geringste Retention weist wiederum das oxidierte Material O-SB3-450S auf. Das Trägermaterial beeinflusst somit sowohl die Anionen- als auch die Kationenretention gleichermaßen.

Insgesamt ist der Einfluss des Trägermaterials trotz eines hohen Funktionalisierungsgrads gegeben. Insbesondere die Hydrophilie scheint auf die Anionenretention einen großen Einfluss zu haben. Auch wenn die beiden anderen untersuchten Trägermaterialien für die Fragestellung der vorliegenden Arbeit genutzt hätten werden können, fällt die Wahl auf Poly-DVB/EVB mit VBC-Anteil, da ohne den VBC-Anteil keine höheren Funktionalisierungsgrade zu erreichen sind. Da die Monomere auf Styrol basieren, wird auch von der Oxidation des Trägermaterials abgesehen, um keine konkurrierende Funktionalität einzubringen. Des Weiteren würde die Verwendung des oxidierten Trägermaterials die Anwendung der *minor perturbation method* zur Bestimmung der Totzeit behindern.<sup>[154]</sup> Hierfür wurde das erste Systemsignal infolge einer Wasserinjektion zur Bestimmung der Totzeit herangezogen. Durch die Oxidation des Trägermaterials erscheint dieses Signal nach den ersten Analytsignalen und kann folglich nicht mehr zur Berechnung der Retentionsfaktoren genutzt werden.

### 6.1.3. Variation der Eluentkonzentration

Durch die Variation der Eluentkonzentration können die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten ZIC-Phasen auf ihr Ionenaustauschverhalten hin untersucht werden. Die verwendeten Säulenmaterialien sind in Tabelle 16 aufgeführt. Der Übersicht wegen wurde die Materialbezeichnung auf die Austauscherfunktionalität hin gekürzt. Alle Materialien wurden unter denselben Synthesebedingungen und unter Verwendung von Trägermaterialien auf DVB/EVB-Basis mit 2 % VBC-Anteil hergestellt.

Tabelle 16: Verwendete Säulenmaterialien.

Material- bezeichnung	Träger- material	Austauscher- funktionalitäten	N	S
			/ $\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$	/ $\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$
SB3	LMP203		924	842
SB4	LMP204		1053	879
iSB3	LMP203		989	813
iSB4	LMP204		542	335
<i>mixed mode</i>	LMP203		1074	910
Sulfonsäure	LMP204		200	43
TMA	LMP204		202	0

Die Kapazitäten der zwitterionischen Materialien bewegen sich im Bereich von 800 bis  $1000 \frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$  mit Ausnahme des iSB4-Materials.

Liegt Ionenaustausch als Retentionsmechanismus vor, sollte die doppeltlogarithmische Auftragung des Retentionsfaktors gegen die Elutionenkonzentration eine Gerade mit negativer Steigung ergeben (vgl. Formel 18). In den folgenden beiden Kapiteln wird das Ionenaustauschverhalten klassischer Ionenaustauscher dem Austauschverhalten zwitterionischer Phasen unterschiedlicher Ladungsanordnung gegenübergestellt.

### 6.1.3.1. Anionen

Zur Untersuchung des Anionenaustauschverhaltens wurden die Anionen Nitrit, Nitrat, Bromid, Iodid und Thiocyanat gewählt. Diese Analyten bieten den Vorteil der UV/VIS-Aktivität. Trotz ihrer formal hohen Austauschkapazität zeigten die zwitterionischen Phasen keine ausreichende Retention unter Verwendung von Carbonateluents, weshalb zur Analyse des Retentionsmechanismus ein vergleichsweise schwacher Natriumacetat-eluent Verwendung fand und so sich die genannten Analyten ergaben.

In Abbildung 56 sind die Chromatogramme unter Verwendung der unterschiedlichen Phasen dargestellt. Die Zuordnung der Analyten zu den Signalen erfolgte aufgrund von Einzelmessungen. Breite Signale, vor allem in Folge hoher Retentionszeiten, führten dazu, dass einige Analyten nicht in der Auswertung berücksichtigt werden konnten.

Neben der Mischphase *mixed mode* und dem Anionenaustauscher TMA mit hohen Retentionszeiten betrifft dies auch die iSB4-funktionalisierte Phase, da hier trotz der geringsten Retentionszeiten im Vergleich eine starke Verbreiterung der Signale auftrat. Aufgrund der schwachen Retention der Sulfobetainphasen im Vergleich zu klassischen Ionenaustauschphasen, ist die Wahl des Eluenten und seiner Stärke zur Analyse des Ionenaustauschverhaltens als Kompromiss zu sehen.

Die stationären Phasen SB3 und SB4 zeigen dieselbe Retentionsreihenfolge von Nitrit (kürzeste Retentionszeit) über Bromid, Nitrat und Iodid zu Thiocyanat (längste Retentionszeit). Diese Retentionsreihenfolge entspricht der HOFMEISTER-Reihe und bisher bekannten Ergebnissen von W. HU und H. A. COOK zur Untersuchung des ZIC-Retentionsmechanismus.<sup>[11,72]</sup>

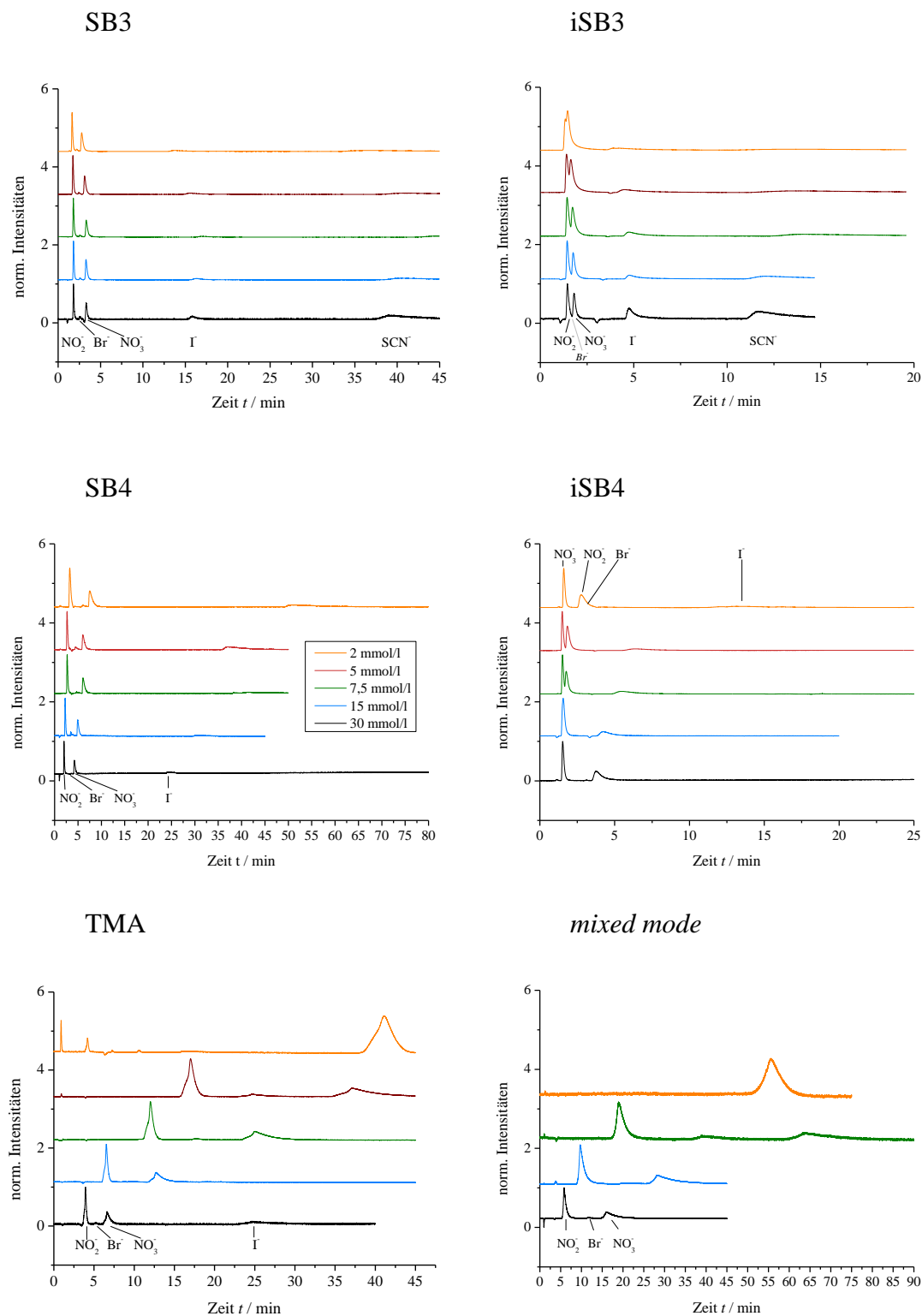


Abbildung 56: Chromatogramme der Eluentkonzentrationsvariation nach stationären Phasen. Eluent: Natriumacetat pH 4,75; Fluss:  $0,8 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$ ; Temperatur: 45°C; Detektion: UV/VIS ( $\lambda=225 \text{ nm}$ ); Probenvolumen: 20  $\mu\text{l}$ ; Analytkonzentration jeweils 10 ppm für Nitrit, Nitrat, Bromid, Iodid und 50 ppm für Thiocyanat (20 ppm bzw. 100 ppm bei hohen Retentionszeiten und/oder hohem Untergrund).

Erstaunlicherweise stimmt diese Retentionsreihenfolge nicht mit den Ergebnissen von L. SONNENSCHNEIDT überein, der dieselben Monomere zur Funktionalisierung verwendete und unter vergleichbaren Messbedingungen arbeitete.<sup>[17]</sup> Hier zeigt sich die Reihenfolge Bromid (kürzeste Retentionszeit) über Nitrat, Nitrit und Iodid zu Thiocyanat (längste Retentionszeit). Die Kapazität der hier verwendeten Materialien ist mit  $130 \frac{\mu\text{eq}}{\text{g}}$  zwar deutlich geringer, jedoch zeigte auch die in Kapitel 6.1.1. dargestellte Variation der Kapazität keine Änderung der Retentionsreihenfolge. Als Trägermaterial wurde von L. SONNENSCHNEIDT Poly-DVB/EVB verwendet, was wie in Kapitel 6.1.2. gezeigt ebenfalls keinen Einfluss auf die Retentionsreihenfolge haben sollte. Letztlich bleibt nur zu vermuten, dass die verwendete Funktionalisierungsmethode oder das Trägermaterial DVB/EVB in Kombination mit dem geringen Funktionalisierungsgrad zu den abweichenden Ergebnissen führt. Da die hier dargestellten Ergebnisse mit den Daten der Literatur übereinstimmen, wird eine weitere unentdeckte Nebenreaktion infolge der verwendeten kupferkatalysierten Funktionalisierungsmethode ausgeschlossen, und die Daten als belastbar angesehen.

Sowohl der Anionenaustauscher TMA als auch das Mischmaterial zeigen im Rahmen der betrachteten Analyten die der HOFMEISTER-Reihe entsprechende Retentionsreihenfolge. Die einzige Ausnahme stellt die iSB4-funktionalisierte Phase dar; hier eluiert Nitrat in der Totzeit, während die restlichen Analyten der HOFMEISTER-Reihe folgen. Diese Anomalie der Retentionsreihenfolge zeigte sich bereits bei der Untersuchung der unterschiedlichen Trägermaterialien (vgl. Kap. 6.1.2). Aufgrund der beobachteten starken hygroskopischen Eigenschaften des Monomers iSB4 vor allem im Vergleich zu den anderen zwitterionischen Monomeren liegt die Vermutung nahe, dass die frühe Retention von Nitrat auf hydrophile Wechselwirkungen bzw. ausbleibende hydrophobe Wechselwirkungen zurückzuführen ist. Ein Zusammenhang der geänderten Retentionsreihenfolge mit der inversen Ladungsanordnung, konnte durch die Messergebnisse unter Verwendung des zweiten Materials mit inverser Ladungsanordnung, iSB3, nicht bestätigt werden.

Bei Betrachtung der Signalformen zeigt sich eine weitere Gemeinsamkeit der untersuchten stationären Phasen in Form von asymmetrischen Peaks. Die Asymmetriefaktoren wurden anhand der Messungen unter Verwendung der

Elutionenkonzentration von  $7,5 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$  Natriumacetat bei pH 4,75 soweit möglich für alle Analyten bestimmt und sind in Tabelle 17 aufgeführt.

Tabelle 17: Asymmetriefaktoren unter Verwendung des Eluenten  $7,5 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$  NaAc pH 4,75.

	<b>SB3</b>	<b>iSB3</b>	<b>SB4</b>	<b>iSB4</b>	<b>TMA</b>	<b>MM</b>
<b>Nitrit</b>	3,13	4,22	3,08	3,27	1,10	2,60
<b>Bromid</b>	3,09	5,10	3,76	3,95	1,90	2,97
<b>Nitrat</b>	3,29	5,20	5,37	3,17	2,77	3,64
<b>Iodid</b>	3,95	7,73	5,37	6,05	*	*
<b>SCN</b>	*	4,52	*	*	*	*

\* keine Daten aufgrund zu breiter Signale

Unabhängig von der Austauschfunktionalität weisen alle Signale Asymmetriefaktoren größer eins auf und zeigen somit Tailing. Die zwitterionischen Phasen zeigen für die Analytanionen Nitrit, Bromid und Nitrat Asymmetriefaktoren von 3,09 (SB3) bis 5,37 (SB4) und sind somit deutlich höher als die Asymmetriefaktoren des TMA-funktionalisierten Materials mit 1,10 für Nitrit bis 2,77 für Nitrat. Diese hohen Asymmetriefaktoren können somit auf die funktionellen Gruppen zurückgeführt werden, da alle Materialien unter denselben Bedingungen synthetisiert und nach derselben Vorschrift gepackt wurden. Auch das Mischmaterial zeigt höhere Asymmetriefaktoren als das TMA-Material, jedoch geringere im Vergleich zu allen iSB- und SB-Materialien für Nitrit und Bromid, sowie Nitrat im Vergleich zu iSB3 und SB4. Polarisierbare Anionen sind in der Anionenaustauschchromatographie dafür bekannt, unter der Verwendung DVB-basierter stationärer Phasen Tailing zu zeigen.<sup>[12]</sup> Dies wird mit hydrophoben Wechselwirkungen mit dem Trägermaterial begründet. So könnte das stärkere Tailing auch durch den höheren Funktionalisierungsgrad der zwitterionischen Phasen begründet werden, da die Monomere ebenfalls auf Styrol basieren. Jedoch sollte dann das Mischmaterial die höchsten Asymmetriefaktoren aufweisen. Um eine vergleichbare Kapazität zu den Sulfobetainphasen zu erhalten, ist hier die doppelte Menge an Monomer aufgebracht worden. Da dies nicht der Fall ist, scheint das Einbringen der zwitterionischen Funktionalität über die dargestellten Monomere eine weitere

Verschlechterung der Peaksymmetrie im Vergleich zu Mischmaterial und Anionenaustauscher zu bewirken und nicht die Styrolbasis der verwendeten Monomere.

FORNSTEDT *et al.* liefern eine allgemeine Erklärung des Tailings mit der Annahme, dass zwei Adsorptionsstellen mit unterschiedlichen Gleichgewichtsisothermen vorliegen, sofern der Massentransfer des einen Austauschs deutlich geringer ist als der des anderen.<sup>[155]</sup> Unabhängig davon, welche Wechselwirkungen vorherrschen und inwiefern sich Gleichgewichte im chromatographischen System einstellen können, deutet das starke Tailing der untersuchten stationären, zwitterionischen Phasen, auf das Bestehen von mehr als einer Wechselwirkung hin, deren selektive Wechselwirkung einen langsamen Massentransfer aufweist.<sup>[155]</sup>

Eng verknüpft mit den Asymmetriefaktoren sind die Bodenzahlen des TMA-Materials am höchsten, gefolgt von dem Material SB3. Die inversen Materialien, sowie die Materialien *mixed mode* und iSB4 erreichen keine Bodenzahlen von 10000 pro Meter unter den gewählten Messbedingungen (s. Tab. 18).

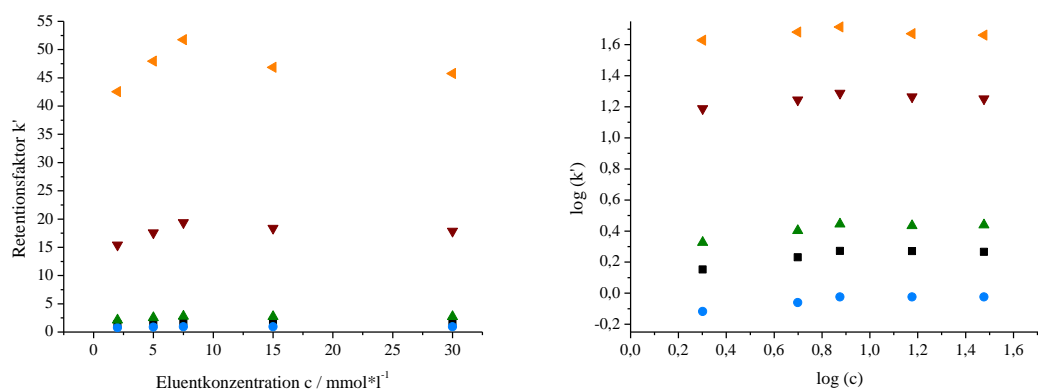
Tabelle 18: Bodenzahlen pro Meter unter Verwendung des Eluenten  $7,5 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$  NaAc pH 4,75.

	SB3	iSB3	SB4	iSB4	TMA	MM
<b>Nitrit</b>	10670	4110	7690	2290	26390	6160
<b>Bromid</b>	11230	2280	1260	1350	28330	6680
<b>Nitrat</b>	12350	3590	8510	9160	9740	3570
<b>Iodid</b>	10800	1500	*	1160	*	*

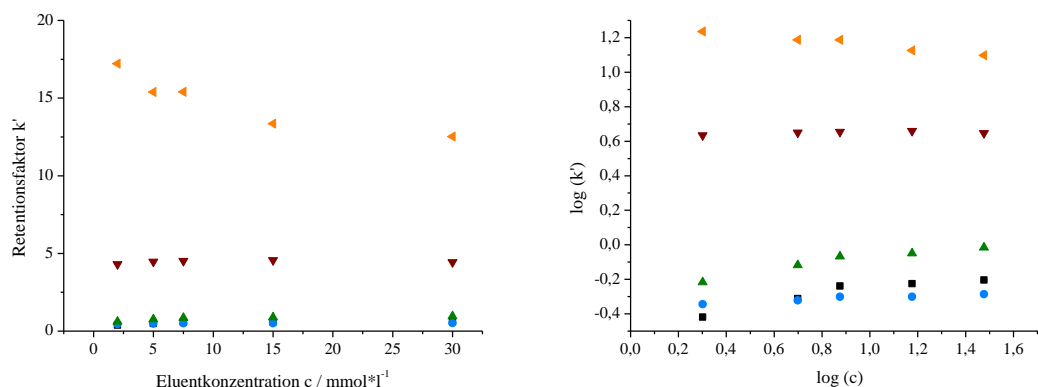
\* keine Daten aufgrund zu breiter Signale

Beim Vergleich der Sulfobetaine mit ihren inversen Gegenstücken zeigt sich, dass die Sulfobetaine mit einer Ausnahme niedrigere Asymmetriefaktoren aufweisen. Die Ausnahme bildet der Ladungsabstand vier. Hier zeigt Nitrat unter Verwendung des SB4-Materials einen höheren Asymmetriefaktor als das inverse Pendant. Dies kann damit begründet werden, dass Nitrat unter Verwendung des iSB4-Materials als erstes eluiert. Insgesamt weisen die inversen Materialien geringere Retentionen auf als die zugehörigen Sulfobetainphasen mit außenliegender negativer Ladung (s. Abb. 56).

## SB3



## iSB3



## mixed mode

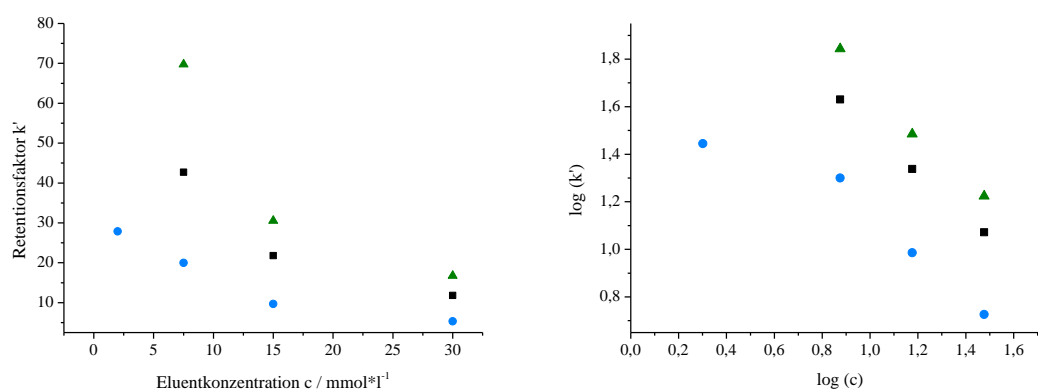
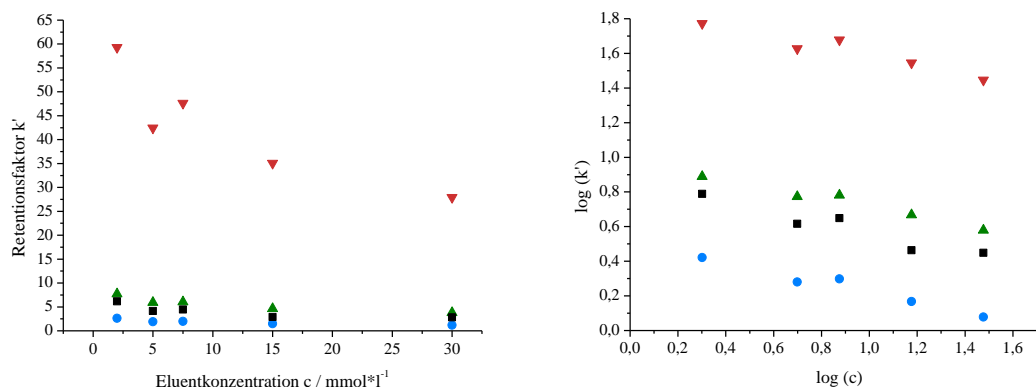


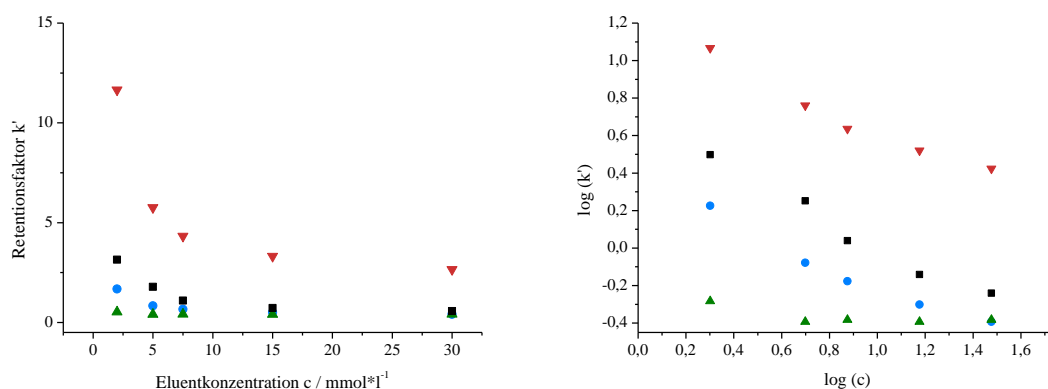
Abbildung 57: Auftragung der Retentionsfaktoren gegen die Eluentkonzentration (links) sowie die doppeltlogarithmische Auftragung (rechts) der Phasen SB3, iSB3 und *mixed mode*;  
Analyten: Nitrat ▲, Iodid ▼, Thiocyanat ▲, Nitrit ●, Bromid ■.



## SB4



## iSB4



## TMA

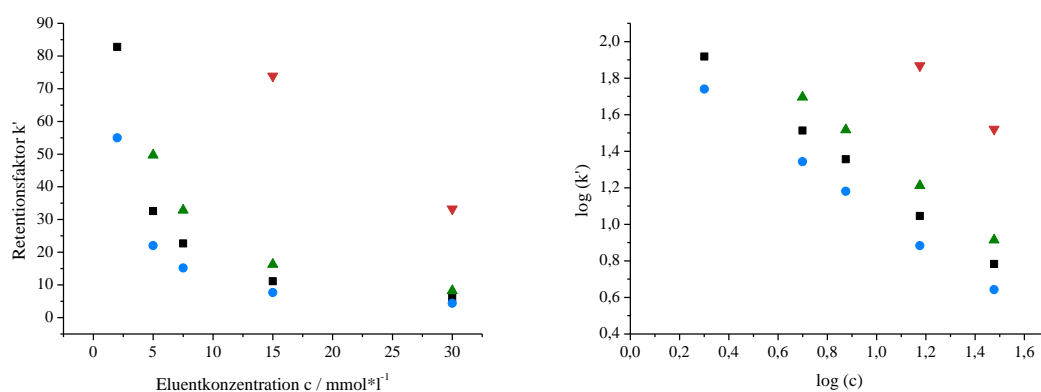


Abbildung 58: Auftragung der Retentionsfaktoren gegen die Eluentkonzentration (links) sowie die doppeltlogarithmische Auftragung (rechts) der Phasen SB4, iSB4 und TMA; Analyten: Nitrat ▲, Iodid ▼, Thiocyanat ▲, Nitrit ●, Bromid ■.

Diese Beobachtung deckt sich zunächst mit den bisher bekannten Untersuchungen zum Einfluss der Ladungsanordnung, wonach Austauscher mit negativer, außenliegender Ladung die besseren Anionenaustauscher darstellen im Vergleich zu Austauschern mit positiver, außenliegender Ladung.<sup>[10,16]</sup>

Aufgrund der unterschiedlichen Ladungsanordnung weisen die ladungstragenden Gruppen jedoch auch unterschiedliche chemische Umgebungen auf. SB3 und SB4 weisen Stickstoffe mit zwei Methylgruppen und zwei großen Resten auf, während iSB3 und iSB4 Stickstoffe mit drei Methylgruppen und einem großen Rest aufweisen.

Die Größe der Reste an einer  $\text{-NR}_3^+$ -Funktion hat in der Anionenaustauschchromatographie Einfluss auf die Retention der Ionen; große Reste bewirken eine starke Retention großer, polarisierbarer Anionen und schwache Retention divalenter Ionen.<sup>[12]</sup> So kann die schwache Retention der hier verwendeten polarisierbaren Anionen auf inversen Sulfobetainphasen mit der chemischen Umgebung der positivgeladenen funktionellen Gruppe begründet werden und muss nicht zwingend im Zusammenhang mit der Ladungsanordnung stehen.

Die schwächere Retention der inversen Sulfobetaine im Vergleich zu den Phasen SB3 und SB4 finden sich ebenso in den Abbildungen 57 und 58 in Form niedrigerer Retentionsfaktoren wieder. Die höchsten Retentionsfaktoren weist das Mischmaterial auf. Bei den stationären Phasen mit außenliegender negativer Ladung zeigt das Material mit dem größeren Ladungsabstand die höheren Retentionsfaktoren. Ebenso zeigt das iSB4-Material trotz geringerem Funktionalisierungsgrad für Eluentkonzentrationen von  $2 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$  und  $5 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$  höhere Retentionsfaktoren als das iSB3-Material.

Das Material SB3 zeigt bis zu einer Elutionenkonzentration von  $7,5 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$  einen nahezu linearen Anstieg der Retentionsfaktoren. Anschließend nehmen die Retentionsfaktoren für höhere Elutionenkonzentrationen leicht ab und bleiben in etwa auf einem Niveau. Das Material SB4 weist hingegen einen abnehmenden Trend der Retentionsfaktoren bei steigender Elutionenkonzentration auf. Ähnliche Experimente von L. SONNENSCHNEIN und A. RASHEED unter Verwendung von SB3- bzw. SB4-Material mit geringerer Kapazität zeigten eine Zunahme der Retentionsfaktoren mit steigender Elutionenkonzentration.<sup>[13,17]</sup> Dieser Anstieg wird mit dem Ausbilden einer EDL in

Verbindung gebracht. Da für die Messungen in der vorliegenden Arbeit Materialien mit einem hohen Funktionalisierungsgrad verwendet wurden, sollte die Sättigung der EDL später eintreten als für geringer funktionalisierte Materialien. Dies ist nicht der Fall. Die Ergebnisse können jedoch mit Literaturdaten von HU *et al.* in Einklang gebracht werden, die eine starke Änderung des Retentionsfaktors bei niedrigen Elutionenkonzentrationen zeigen und eine Ausbildung eines Plateaus bei höheren Konzentrationen.<sup>[16]</sup>

Die inversen Materialien iSB3 und iSB4 mit außenliegender positiver Ladung zeigen ebenso Änderungen der Retentionsfaktoren infolge der Konzentrationssteigerung des Eluenten zwischen  $2 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$  und  $15 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$ . Während unter Verwendung des Materials iSB4 eine starke Abnahme zu sehen ist, zeigt das Material iSB3 sowohl geringe Abnahmen als auch Zunahmen in diesem Konzentrationsbereich. Eine weitere Verdopplung der Elutionenkonzentration auf 30 mmol/l hat in beiden Fällen nur einen marginalen Einfluss auf die Retentionsfaktoren der Analyten. Das Material iSB3 zeigt wie das Material SB3 lediglich geringe Änderungen des Retentionsfaktors. Bei einer Elutionenkonzentration von  $2 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$  tritt hier eine Änderung der Retentionsreihenfolge auf, Bromid eluiert vor Nitrit. Da beide Analytsignale nahe des Totvolumens auftreten, wird dieser Anomalie keine weitere Aufmerksamkeit geschenkt. Das Material iSB4 zeigt eine starke Abnahme der Retentionsfaktoren mit steigender Elutionenkonzentration und ähnelt somit ebenfalls dem Gegenstück mit umgekehrter Ladungsanordnung. Das Mischmaterial zeigt ebenfalls eine starke Abnahme der Retentionsfaktoren mit zunehmender Elutionenkonzentration, wobei hier kein sich ausbildendes Plateau zu erkennen ist.

Der Einfluss der Kapazitätssteigerung des Materials SB4 auf die Retentionsfaktoren polarisierbarer Anionen wurde von A. RASHEED und A. SEUBERT untersucht und leichte Abnahmen der Faktoren infolge der Kapazitätssteigerung von 250 auf  $300 \frac{\mu\text{eq}}{\text{g}}$  festgestellt.<sup>[13]</sup> Das für die Generierung der Daten aus Abbildung 58 untersuchte Material SB4 weist den dreifachen Funktionalisierungsgrad auf und deutlich höhere Retentionsfaktoren unter vergleichbaren Messbedingungen. Die Erkenntnisse unter Verwendung des Materials SB3 zum Einfluss der Kapazität scheinen somit auch auf das Monomer SB4 übertragbar zu sein.

Die doppeltlogarithmischen Auftragungen, die jeweils rechts in Abbildung 57 und Abbildung 58 dargestellt sind, dienen der Prüfung auf klassisches Ionenaustauschverhalten. Nach Formel 18 sollte sich bei vorliegendem Anionenaustausch aus der doppeltlogarithmischen Auftragung des Retentionsfaktors gegen die Elutionenkonzentration eine Gerade mit negativer Steigung, die den Quotienten aus Ladung des Analyten  $x$  und der Eluentladung  $y$  beträgt, ergeben. Voraussetzung dafür, dass diese Prüfung anwendbar ist, ist einerseits, dass die weiteren Terme der Gleichgewichtskonstante, der Austauschkapazität und des Phasenverhältnisses konstant sind und andererseits, dass die Vereinfachungen in Bezug auf Elutionenkonzentration und Aktivitäten zulässig sind. Die Steigungen und Bestimmtheitsmaße der doppeltlogarithmischen Auftragungen sind in Tabelle 19 aufgeführt.

Tabelle 19: Steigungen und Bestimmtheitsmaße der doppeltlogarithmischen Auftragungen.

	<b>SB3</b>	<b>iSB3</b>	<b>SB4</b>	<b>iSB4</b>	<b>TMA</b>	<b>MM</b>
	$\frac{x}{y}$	$\frac{x}{y}$	$\frac{x}{y}$	$\frac{x}{y}$	$\frac{x}{y}$	$\frac{x}{y}$
	$[R^2]$	$[R^2]$	$[R^2]$	$[R^2]$	$[R^2]$	$[R^2]$
<b>Nitrit</b>	0	0,03	-0,37	-0,36	-0,94	-0,95
	[-]	[0,5]	[0,977]	[0,986]	[0,997]	[0,994]
<b>Bromid</b>	-0,01	0,06	-0,33	-0,47	-0,97	-0,93
	[0,845]	[0,965]	[0,608]	[0,947]	[0,998]	[0,998]
<b>Nitrat</b>	-0,01	0,08	-0,34	0	-1,01	-1,03
	[0,412]	[0,939]	[0,989]	[-]	[0,999]	[0,983]
<b>Iodid</b>	-0,06	-0,01	-0,38	-0,35	-1,15	*
	[0,935]	[0,302]	[0,985]	[0,995]	[-]	
<b>SCN</b>	-0,09	-0,15	*	*	*	*
	[0,774]	[0,911]				

\* keine Daten aufgrund zu hoher Retentionszeiten bzw. zu breiter Signale

Für den Anionenaustauscher auf TMA-Basis zeigt sich die erwartete Abhängigkeit des logarithmischen Retentionsfaktors von der logarithmierten Elutionenkonzentration. Die negativen Steigungen betragen Werte nahe eins. Lediglich Iodid weicht mit einem Wert von -1,15 stärker vom Erwartungswert ab, was jedoch damit begründet werden kann, dass

die Steigung aus nur zwei Datenpunkten generiert wurde. Diese Ergebnisse für das Material TMA belegen, dass das Experiment als Nachweis für klassischen Anionenaustausch dienen kann. Die doppeltlogarithmische Auftragung des Mischmaterials zeigt ab einer Elutionenkonzentration von  $7,5 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$  ebenfalls eine lineare Abnahme. Die Auswertung der jeweiligen drei Datenpunkte für Nitrat, Nitrit und Bromid ergibt negative Steigungen nahe eins ähnlich denen des TMA-Materials. Bei höheren Elutionenkonzentrationen zeigt dieses zwitterionische Material folglich klassisches Anionenaustauschverhalten. Obwohl der Funktionalisierungsgrad des zwitterionischen Mischmaterials um das 4,5-fache höher ist als der des TMA-Materials, weist es mit etwa doppelt so großen Retentionsfaktoren eine vergleichsweise geringe Steigerung der Ionenaustauschkapazität auf.

Die zwitterionischen Materialien, die auf Sulfobetainen basieren, wurden ebenfalls ab einer Elutionenkonzentration von  $7,5 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$  auf Anionenaustauschverhalten untersucht. Die Beschränkung auf die höheren Konzentrationen ergibt sich aus den Erkenntnissen des Mischmaterials und der Abhängigkeit des Retentionsfaktors des Materials SB3 von der Elutionenkonzentration. Bei letzterem zeigt sich ein Maximum (vgl. Abb. 57 links), was auf konkurrierende Trennmechanismen hindeutet. In der Literatur wird die Änderung des Retentionsfaktors bei geringen Elutionenkonzentrationen mit dem Aufbau einer EDL oder DONNAN-Membran in Verbindung gebracht. Auch wenn bisher keines der Modelle unumstößlich gilt, zeigen Untersuchungen an Polyelektrolytketten, dass diese sich unter Aufnahme von Ionen entfalten. Da sich diese Entfaltung unter Verwendung aller zwitterionischen Materialien zeigen sollte, werden die Datenpunkte von  $2 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$  und  $5 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$  zur Untersuchung auf Anionenaustausch ausgenommen, obwohl insbesondere für das Material iSB4 auch diese Datenpunkte denselben Trend zu folgen scheinen, wie die der höheren Elutionenkonzentrationen.

Die Steigungen unter Verwendung der Materialien SB3 und iSB3 bewegen sich um den Wert null, weshalb die Bestimmtheitsmaße recht gering ausfallen. Hier lässt sich mit dem angewendeten Experiment kein klassischer Anionenaustausch belegen. Auch die Steigungen der doppeltlogarithmischen Auftragungen von Retentionsfaktor gegen Elutionenkonzentration unter Verwendung des Materials SB4 und seines inversen

Gegenstücks iSB4 zeigen mit Werten von -0,33 bis -0,47 kein klassisches Anionenaustauschverhalten.

Die Steigungswerte scheinen jedoch von dem Ladungsabstand abhängig zu sein. Die Werte der Sulfobetainphasen SB3 und SB4 ähneln jeweils den inversen Sulfobetainphasen iSB3 und iSB4 mit demselben Ladungsabstand, während die inversen Materialien jeweils die etwas niedrigeren Steigungen aufweisen. Die zwitterionischen Materialien lassen sich anhand der Steigungen in die folgende Reihenfolge bringen:

$$SB3 > iSB3 >> SB4 > iSB4 >> MM$$

Bei Betrachtung der Basis der Gleichung 18, dem Phasengleichgewicht von Analyt- und Elutionen (s. Abb. 7), zeigt sich, dass ein ungehinderter Übergang der Analyt- und Elutionen von stationärer zu mobiler Phase und umgekehrt nötig ist. Dies ist sicherlich gegeben, jedoch existiert neben dem designierten Konkurrenten des Analyten um den Austauscherplatz, dem Elution, bei Verwendung von Sulfobetainphasen ein weiterer Konkurrent in Form der kovalent gebundenen Sulfonsäurefunktion. Dass diese ein intramolekulares Ionenpaar bildet, gilt aufgrund entropischer Nachteile als unwahrscheinlich.<sup>[156]</sup> Aufgrund der kovalenten Bindung kann bei geringer Bindungslänge zwar ein gleichberechtigter Austausch der Eluent- bzw. Analytionen stattfinden, jedoch bildet die Sulfonsäurefunktion den stärksten Konkurrenten um den Austauscherplatz, sodass die Abnahme der Retentionsfaktoren infolge der Steigerung der Elutionenkonzentration nicht in dem Maße auftritt wie es das Retentionsmodell der Ionenaustauschchromatographie vorgibt. Die Daten des Mischmaterials zeigen, dass eine gewisse Elutionenkonzentration nötig ist, um die Ladungen der stationären Phase zu trennen. Sofern die Ladungen in einen ausreichenden Abstand zueinander vorliegen, können die Analyt- und Elutionen ohne weiteren Einfluss durch die kovalent gebundene Sulfonsäure um den Austauscherplatz der Ammoniumfunktion konkurrieren. Für die sulfobetainbasierten Materialien scheint der Abstand der Ladungen zu gering, um einen ungehinderten Ionenaustausch zu ermöglichen. Während der Abstand der Materialien SB4 und iSB4 zumindest eine negative Steigung zulässt, zeigen die Daten unter Verwendung der Materialien SB3 und iSB3 keine Steigung.

Dass diese zwitterionischen Funktionalitäten kein zusätzliches Gegenion benötigen, zeigen die elementanalytischen Daten der Monomere (s. Kap. 8.3.). Für das SB3-Monomer wurde durch L. SONNENSCHNEID anhand von NMR-Experimenten das Vorliegen intermolekularer Ionenpaare belegt.<sup>[17]</sup> Obwohl also intramolekulare Ionenpaare ausgeschlossen werden können, scheint die höhere sterische Hinderung, die die inversen Sulfbetaine aufweisen, zu einer leicht geringeren Abschirmung der Anionenaustauschfunktionalität zu führen.

Sollte das Ionenaustauschverhalten von dem Abstand der ladungstragenden Gruppen abhängig sein und nicht von der Anordnung der Ladungen in Bezug auf das Trägermaterial, sollten die zwitterionischen Phasen für den Kationenaustausch ähnliche Abhängigkeiten zeigen. Dies wird im folgenden Kapitel untersucht.

### 6.1.3.2. Kationen

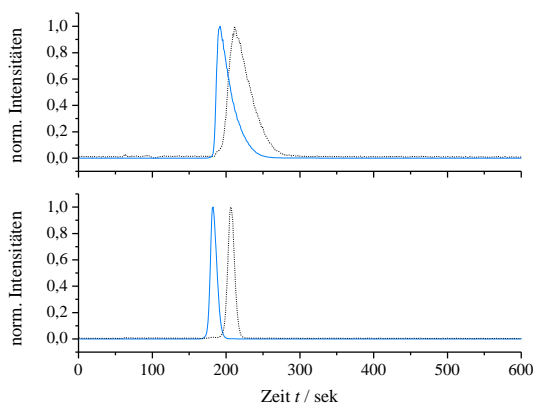
Analog zur Prüfung auf Anionenaustausch im Kapitel 6.1.3.1. kann auf Kationenaustausch ebenfalls mittels einer doppeltlogarithmischen Auftragung der Retentionsfaktoren gegen die Elutionskonzentration geprüft werden. Neben den zwitterionischen stationären Phasen wurde ein klassischer Kationenaustauscher auf Basis von Natrium-4-vinylbenzylsulfonat dargestellt und zum Vergleich charakterisiert. Als Eluent fand Salpetersäure in unterschiedlichen Konzentrationen Anwendung. Hierbei wurde der pH-Wert nicht eingestellt, da Sulfonsäureaustauscher zu den stark sauren Kationenaustauschern zählen und diese aufgrund ihres negativen  $pK_s$ -Wertes in wässriger Lösung deprotoniert vorliegen.<sup>[157]</sup> Als Detektionsmethode wurde bei der Trennung der Kationen Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium, Calcium und Magnesium mit dem ICP-MS eine elementspezifische Methode verwendet.

In Abbildung 59 sind die normierten Chromatogramme der Messungen unter Verwendung des am höchsten und am niedrigsten konzentrierten Eluenten dargestellt. Wie in Kapitel 6.1.2. bereits gezeigt, coeluieren die einwertigen Analyten unter Verwendung der zwitterionischen Austauschermaterialien, weshalb hier lediglich die Signale von Magnesium und Calcium gezeigt sind.

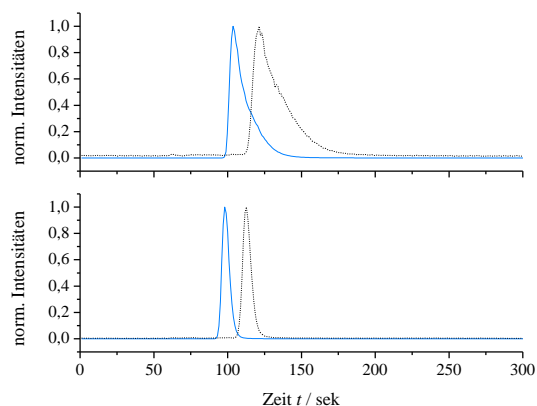
Wie die von HU *et al.* auf zwitterionisch durch Adsorption funktionalisierten RP-Säulen unter Verwendung von Sulfobetainen mit drei Methylengruppen Ladungsabstand erreichte Gruppentrennung nach Ladung der Analyten, zeigen auch die hier untersuchten Materialien SB3 und SB4 eine Gruppentrennung.<sup>[64]</sup> Diese Materialien weisen dieselbe Ladungsanordnung mit außenliegender negativer und innenliegender positiver Funktionalität auf wie das von W. HU verwendete Material. Jedoch zeigen auch die inversen Materialien iSB3 und iSB4 ein vergleichbares Trennverhalten. Bei diesen Materialien befindet sich die positiv geladene Funktionalität in Bezug auf das Trägermaterial außen und die negativ geladene innen. Diese Materialien zeigen im Vergleich zu den SB-Materialien entgegen der Literaturmeinung keinen Hinweis auf stärkere Kationenretention aufgrund der umgekehrten Ladungsanordnung. Das Material iSB3 zeigt bei gleichem Funktionalisierungsgrad etwa halbierte Retentionsfaktoren im Vergleich zum Austauschermaterial SB3.



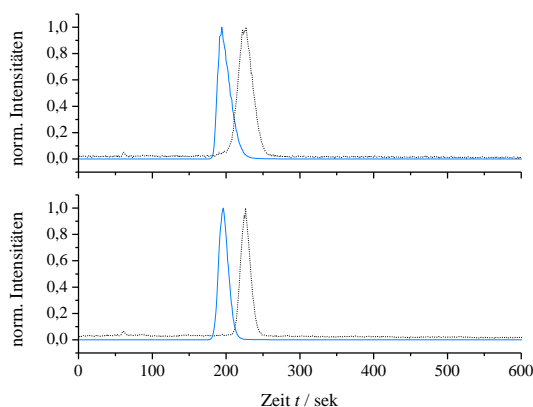
SB3



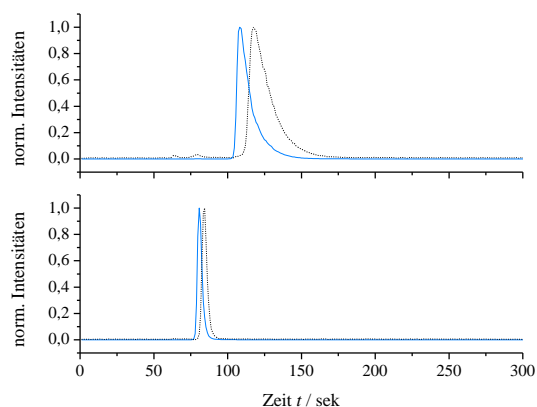
iSB3



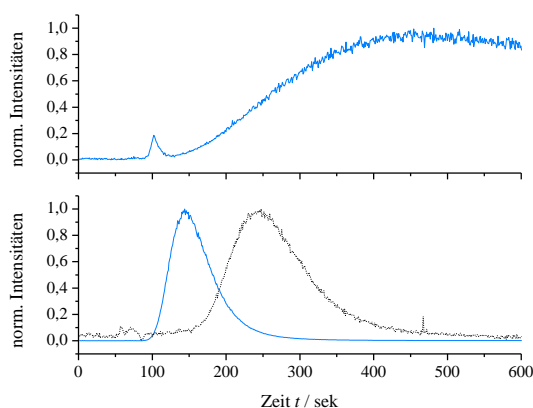
SB4



iSB4



*mixed mode*



Sulfonsäure

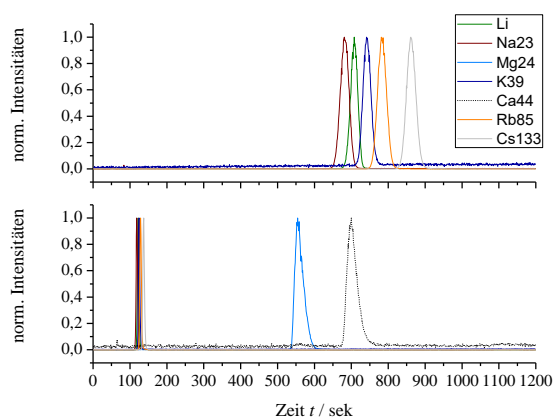
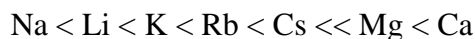


Abbildung 59: Normierte Chromatogramme der Eluentkonzentrationsvariation nach stationären Phasen; Eluenten: 2  $\frac{\text{mmol}}{\text{l}}$   $\text{HNO}_3$  (oben) und 20  $\frac{\text{mmol}}{\text{l}}$   $\text{HNO}_3$  (unten); Analyten: Calcium ----, Magnesium —; Temperatur: 45°C; Detektion: ICP-MS; Probenvolumen: 20  $\mu\text{l}$ ; Fluss: 0,8  $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$ .

Zwar zeigt auch das Material iSB4 geringere Retentionsfaktoren als das inverse Pendant SB4, jedoch sei hier darauf hingewiesen, dass der Funktionalisierungsgrad des iSB4-Materials etwas geringer ist als der des SB4-Materials.

Die Retentionsreihenfolge des Kationenaustauschers ist die folgende:



Diese deckt sich soweit definierbar mit der Retentionsreihenfolge aller zwitterionischen Materialien. In der Literatur findet sich eine ähnliche Retentionsreihenfolge (vgl. Kap. 2.3.), die als typisch für zwitterionische stationäre Phasen mit außenliegender positiver Ladung gilt und mit der chaotropen Reihe übereinstimmt.<sup>[10]</sup> Diese Reihenfolge wurde aus Messdaten abgeleitet, die auf phosphocholinbasierten Austauschermaterialien unter Verwendung von Wasser als Eluent generiert wurden.<sup>[158]</sup> Diese Retentionsreihenfolge findet sich bei den untersuchten Materialien sowohl bei den Materialien mit außenliegender positiver als auch bei den Materialien mit außenliegender negativer Ladung und bei dem Mischmaterial, für das eine zufällige Ladungsanordnung angenommen wird. Somit zeigt, wie auch die Untersuchung der Anionenretention, die Retentionsreihenfolge der Kationen keine Abhängigkeit von der Ladungsanordnung.

Die Ergebnisse decken sich des Weiteren mit Untersuchungen des Bindungsverhaltens von Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium auf mit Sulfobetainmethacrylaten funktionalisierten Oberflächen mittels Summenfrequenzspektroskopie.<sup>[157]</sup> LENG *et al.* fanden, dass die Bindung der untersuchten Kationen ihrer Aufzählung nach ansteigt.<sup>[157]</sup>

Tabelle 20: Asymmetriefaktoren.

<b>c (HNO<sub>3</sub>)</b>	<b>SB3</b>		<b>iSB3</b>		<b>SB4</b>		<b>iSB4</b>		<b>MM</b>		<b>-SO<sub>3</sub></b>	
	Mg	Ca	Mg	Ca	Mg	Ca	Mg	Ca	Mg	Ca	Mg	Ca
<b>2 <math>\frac{\text{mmol}}{\text{l}}</math></b>	4,87	3,00	5,44	5,08	2,51	1,34	5,90	5,05	*	*	*	*
<b>5 <math>\frac{\text{mmol}}{\text{l}}</math></b>	2,81	1,64	2,72	2,09	2,01	1,3	2,89	2,41	3,53	*	*	*
<b>10 <math>\frac{\text{mmol}}{\text{l}}</math></b>	2,46	1,38	2,09	1,63	1,42	1,17	1,82	1,61	2,71	1,88	2,76	1,90
<b>15 <math>\frac{\text{mmol}}{\text{l}}</math></b>	1,51	1,13	1,87	1,62	1,51	1,27	1,96	2,15	2,30	1,87	2,51	1,99
<b>20 <math>\frac{\text{mmol}}{\text{l}}</math></b>	1,64	1,20	1,73	1,52	1,30	1,15	1,78	1,63	2,24	1,88	2,11	1,88

\* keine Daten aufgrund zu breiter Signale

Auffällig bei der Betrachtung der Signale unter Verwendung des  $2 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$  Salpetersäureeluenten ist das Tailing, was infolge der Steigerung der Elutionenkonzentration abnimmt. Die Asymmetriefaktoren von Calcium und Magnesium sind in Tabelle 20 nach Austauschermaterial und Elutionenkonzentration aufgeführt. Der Sulfonsäureaustauscher dient dem Vergleich mit einem klassischen Kationenaustauscher. Er weist Asymmetriefaktoren von 2,11 bis 2,76 für Magnesium und 1,88 bis 1,90 für Calcium auf. Abgesehen von dem iSB4-Material bei einer Elutionenkonzentration von  $15 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$  sind unter Verwendung zwitterionischer Austauscher die Asymmetriefaktoren des Calciums trotz höherer Retentionszeiten geringer als die des Magnesiums. Des Weiteren zeigen alle untersuchten Materialien einen abnehmenden Trend der Asymmetriefaktoren infolge der Steigerung der Elutionenkonzentration. Während dieser Trend unter Verwendung des Materials iSB4 sowie des Sulfonsäure- und des Mischmaterials mit geringeren Retentionszeiten erklärt werden kann, zeigen die sulfobetainbasierten Materialien SB4, SB3 und iSB3 bei Steigerung der Elutionenkonzentration kaum Änderungen der Retentionszeit bei Abnahmen des Tailings. Die Asymmetriefaktoren werden unter Verwendung der Sulfobetainphasen mit einem Abstand von drei Kohlenstoffatomen infolge der Elutionenkonzentrationssteigerung von  $2 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$  auf  $20 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$  mehr als halbiert.

Tailing wird im Allgemeinen mit der Existenz zweier Interaktionen des Analyten mit der stationären Phase mit unterschiedlichen Gleichgewichtslagen und/oder unterschiedlichem Massentransfer erklärt.<sup>[155]</sup> Ist die Desorption deutlich langsamer als die Adsorption des Analyten ergibt sich so ein tailendes Signal. Durch die erhöhte Elutionenkonzentration scheint die Desorption des Analyten auf sulfobetainbasierten Austauschermaterialien gefördert zu werden. Auf Basis welcher Wechselwirkung der Analyt mit der stationären Phase interagiert kann von diesen Ergebnissen nicht abgeleitet werden. Lediglich ist zu vermuten, dass diese Interaktion durch eine höhere Elutionenkonzentration schneller beendet wird.

Die Bodenzahlen pro Meter, welche in Tabelle 21 aufgelistet sind, steigen mit zunehmender Elutionenkonzentration für die zwitterionischen Materialien, während die Bodenzahlen des Kationenaustauschers etwa gleichbleiben. Für die Materialien SB3 und iSB4 steigen die Bodenzahlen um den Faktor vier für Magnesium und den Faktor 10 für

Calcium. Das Material iSB3 zeigt einen geringeren Zuwachs um den Faktor drei bzw. sieben, während die Bodenzahlen des Materials SB4 infolge der Elutionenkonzentrationssteigerung verdoppelt werden.

Tabelle 21: Bodenzahlen pro Meter.

c (HNO <sub>3</sub> )	SB3		iSB3		SB4		iSB4		MM		-SO <sub>3</sub>	
	Mg	Ca	Mg	Ca	Mg	Ca	Mg	Ca	Mg	Ca	Mg	Ca
<b>2</b> $\frac{\text{mmol}}{\text{l}}$	5000	2430	5720	2520	6310	5270	8070	2700	*	*	*	*
<b>5</b> $\frac{\text{mmol}}{\text{l}}$	10990	8810	9890	7460	8020	8220	8480	7930	50	*	*	*
<b>10</b> $\frac{\text{mmol}}{\text{l}}$	16900	19010	13980	12440	8740	10230	16810	18040	140	140	22500	32710
<b>15</b> $\frac{\text{mmol}}{\text{l}}$	19810	21510	16340	17060	8800	11480	22520	21920	210	190	25140	33530
<b>20</b> $\frac{\text{mmol}}{\text{l}}$	19580	22000	15890	18300	9950	11960	30490	26790	290	250	27680	31560

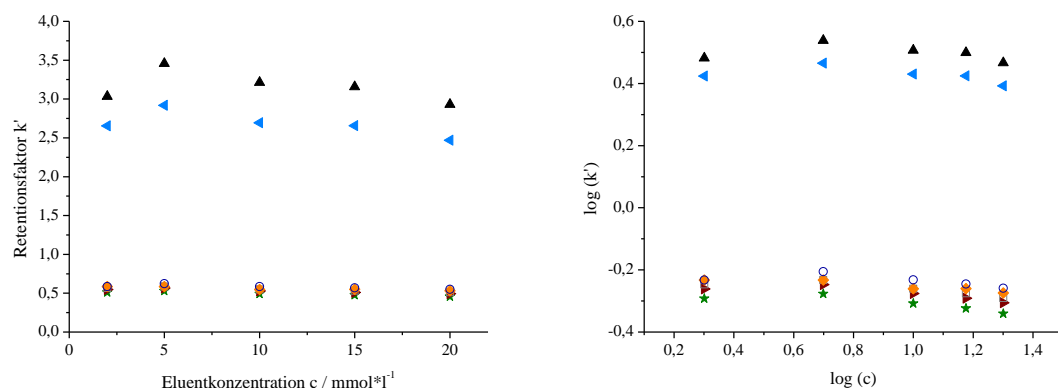
\* keine Daten aufgrund zu breiter Signale

Die Bodenzahlen verbessern sich somit wiederum analog zu den Asymmetriefaktoren. Das Material *mixed mode* weist die geringsten Bodenzahlen auf, während der Kationenaustauscher die höchsten Werte zeigt. Die sulfobetainbasierten Materialien zeigen bei einer Elutionenkonzentration von  $20 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$  die folgende Reihenfolge:

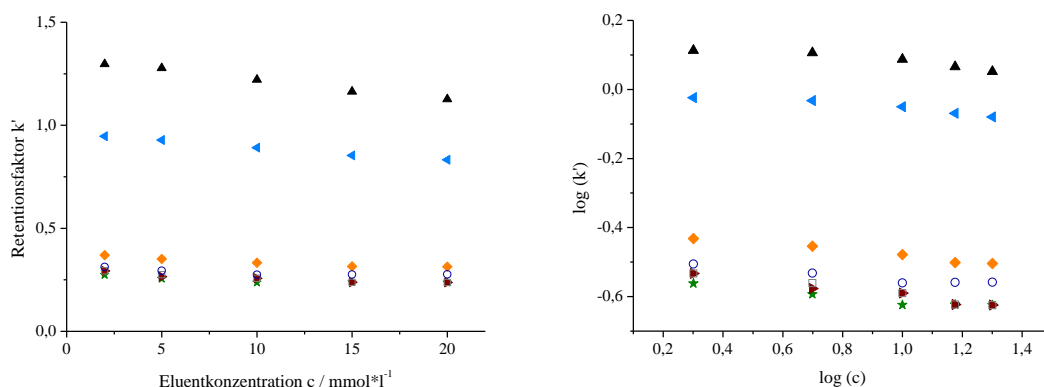
$$\text{SB4} < \text{iSB3} < \text{SB3} < \text{iSB4}$$

Bei der geringsten Elutionenkonzentration von  $2 \frac{\text{mmol}}{\text{l}}$  ändert sich diese Reihenfolge, je nach dem welcher Analyt betrachtet wird. Für Calcium zeigt das Material SB4 die höchste Bodenzahl, während für Magnesium das Material iSB4 die höchste Bodenzahl aufweist. Die geringsten Bodenzahlen zeigt für beide Analyten das Material SB3. Hier ist jedoch zu berücksichtigen, dass das Material iSB4 schwächer funktionalisiert ist als die anderen sulfobetainbasierten Materialien. Da das Material *mixed mode* mit dem höchsten Funktionalisierungsgrad, die niedrigsten Bodenzahlen aufweist und der Kationenaustauscher die höchsten, könnte dies auf einen Zusammenhang mit dem Funktionalisierungsgrad hindeuten.

## SB3



## iSB3



## mixed mode

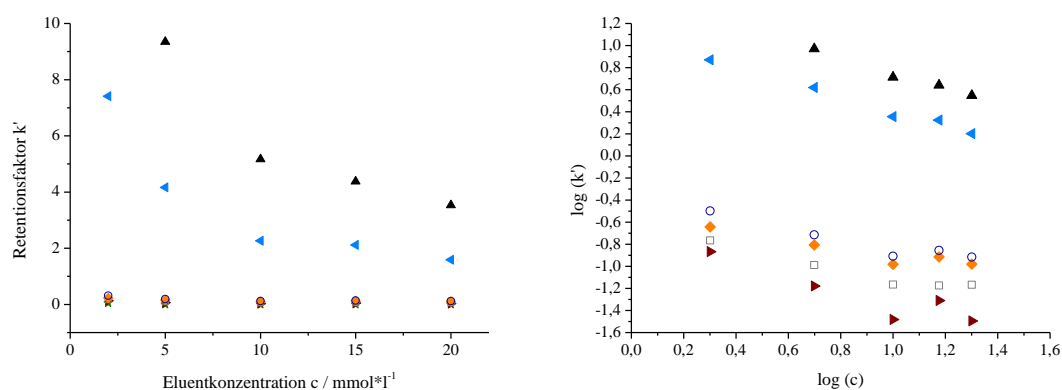
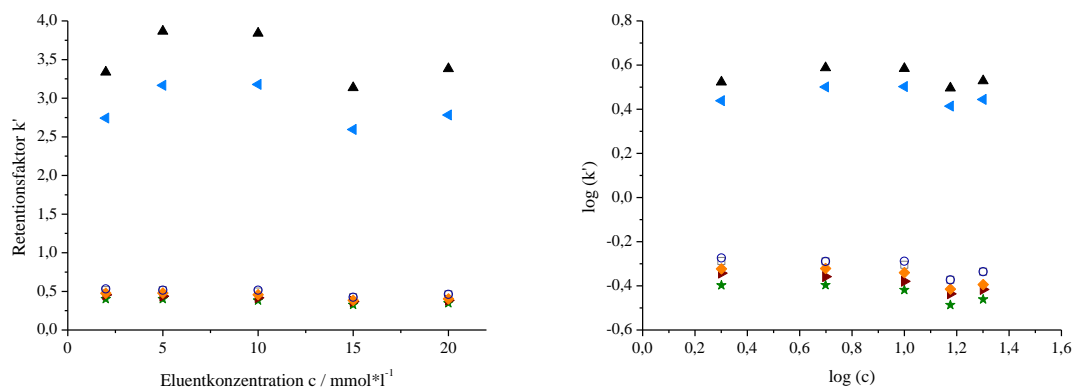
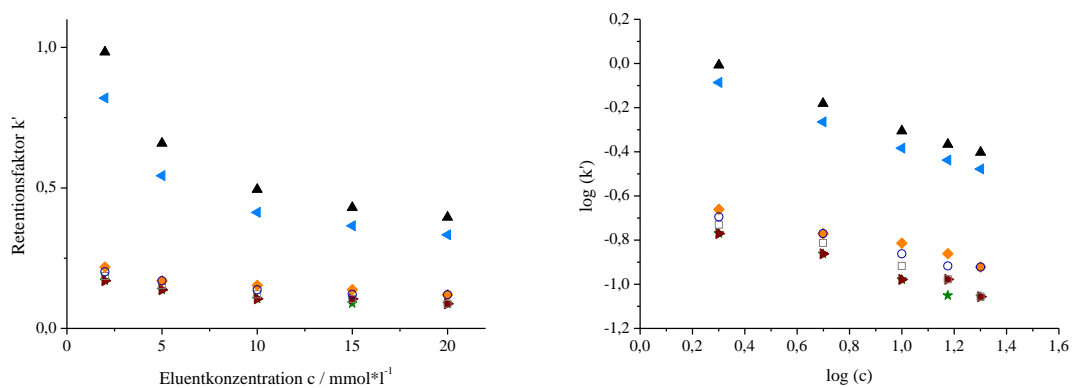


Abbildung 60: Auftragung der Retentionsfaktoren gegen die Eluentkonzentration (links) sowie die doppeltlogarithmische Auftragung (rechts) der Phasen SB3, iSB3 und *mixed mode*; Analyten: Calcium  $\blacktriangle$ , Magnesium  $\blacktriangleleft$ , Rubidium  $\square$ , Cäsium  $\circ$ , Lithium  $\blacklozenge$ , Kalium  $\blacktriangleright$ , Natrium  $\star$ ; Messbedingungen s. Abb. 59.

## SB4



## iSB4



## Sulfonsäure

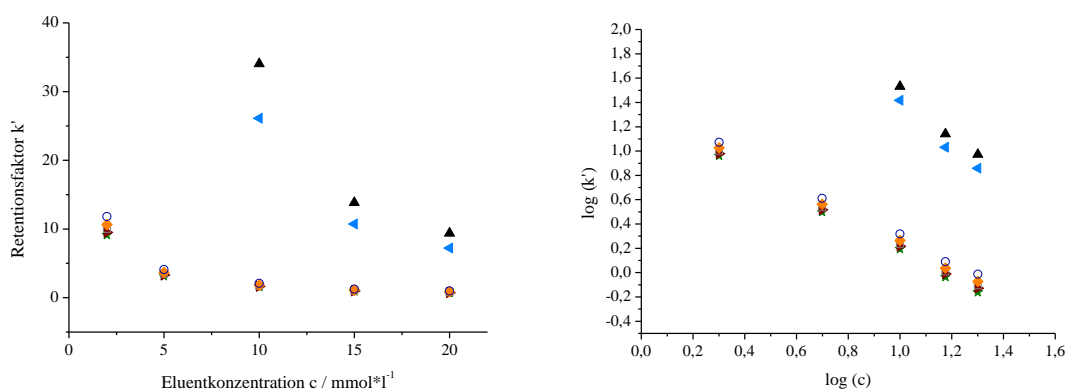


Abbildung 61: Auftragung der Retentionsfaktoren gegen die Eluentkonzentration (links) sowie die doppeltlogarithmische Auftragung (rechts) der Phasen SB4, iSB4 und Sulfonsäure; Analyten: Calcium  $\blacktriangle$ , Magnesium  $\blacktriangleleft$ , Rubidium  $\square$ , Cäsium  $\circ$ , Lithium  $\blacklozenge$ , Kalium  $\blacktriangleright$ , Natrium  $\star$ ; Messbedingungen s. Abb. 59.

Ob Ionenaustausch als dominierendes Trennprinzip vorliegt, kann wie im vorangegangenen Kapitel über die Anwendung der Gleichung 18 untersucht werden. In Abbildung 60 und Abbildung 61 sind die Auftragungen der Retentionsfaktoren in Abhängigkeit der Elutionenkonzentration dargestellt, sowie die doppeltlogarithmische Auftragung derer.

Tabelle 22: Steigungen und Bestimmtheitsmaße der doppeltlogarithmischen Auftragungen.

	<b>SB3<sup>1</sup></b>	<b>iSB3</b>	<b>SB4</b>	<b>iSB4</b>	<b>MM</b>	<b>-SO<sub>3</sub></b>
	$\frac{x}{y}$	$\frac{x}{y}$	$\frac{x}{y}$	$\frac{x}{y}$	$\frac{x}{y}$	$\frac{x}{y}$
	[R <sup>2</sup> ]	[R <sup>2</sup> ]	[R <sup>2</sup> ]	[R <sup>2</sup> ]	[R <sup>2</sup> ]	[R <sup>2</sup> ]
<b>Na</b>	-0,10 [0,994]	-0,07 [0,906]	-0,08 [0,563]	-0,31 [0,977]	-	-1,12 [0,999]
<b>Li</b>	-0,06 [0,882]	-0,08 [0,969]	-0,07 [0,466]	-0,24 [0,969]	-0,34 [0,842]	-1,11 [0,999]
<b>K</b>	-0,10 [0,997]	-0,09 [0,957]	-0,09 [0,763]	-0,28 [0,956]	-0,59 [0,790]	-1,11 [0,998]
<b>Rb</b>	-0,09 [0,996]	-0,10 [0,985]	-0,09 [0,563]	-0,32 [0,958]	-0,43 [0,899]	-1,10 [0,998]
<b>Cs</b>	-0,09 [0,997]	-0,06 [0,885]	-0,08 [0,475]	-0,24 [0,979]	-0,42 [0,878]	-1,09 [0,998]
<b>Mg</b>	-0,11 [0,900]	-0,08 [0,970]	-0,02 [0,302]	-0,39 [0,992]	-0,66 [0,981]	-1,88 [0,971]
<b>Ca</b>	-0,11 [0,892]	-0,09 [0,964]	-0,02 [0,291]	-0,40 [0,995]	-0,69 [0,974]	-1,88 [0,967]

<sup>1</sup> ohne Miteinbeziehung der geringsten Elutionenkonzentration

Die Retentionsfaktoren der Materialien SB3, SB4 und iSB3 zeigen eine nur schwache Änderung infolge der Konzentrationsvariation der Elutionen. Das Material iSB4 zeigt zwar ebenfalls keine starke Änderung, jedoch einen Verlauf, der dem des Sulfonsäurematerials ähnelt. Das Mischmaterial weist ebenso einen ähnlichen Verlauf auf und ist von dem Ausmaß der Retentionsfaktorabnahme zwischen iSB4 und Sulfonsäurematerial einzuordnen. Die starke Abnahme bei geringen Konzentrationen der

Elutionen ist ebenso wie in Bezug auf die Anionenretention auch für die Kationenretention auf zwitterionischen Phasen eine bekannte Abhängigkeit.<sup>[74]</sup>

Die doppeltlogarithmischen Auftragungen (s. Abb. 60 und 61, rechts) zeigen für die Materialien SB3, iSB3 und iSB4 nahezu konstante Werte der Retentionsfaktoren in Abhängigkeit von der Elutionenkonzentration. Das Material iSB4 sowie das Sulfonsäure- und Mischmaterial zeigen hingegen eine lineare Abnahme des logarithmierten Retentionsfaktors bei steigenden logarithmierten Elutionenkonzentrationen.

Die Steigungen der doppellogarithmischen Auftragungen sind in Tabelle 22 aufgeführt. Der Kationenaustauscher weist für die einwertigen Kationen bei guten Bestimmtheitsmaßen Steigungen etwa 10 % unterhalb des Erwartungswertes von -1 auf. Für die zweiwertigen Kationen, Calcium und Magnesium, liegen die Steigungen mit je -1,88 oberhalb des Erwartungswerts von -2. Eine Vereinfachung des angewendeten Retentionsmodells ist die Vernachlässigung der Aktivitäten. Wie unter anderem Ergebnisse von A. SEUBERT und A. KLINGENBERG zeigen, ist die elektrophoretische Mobilität von einfachen Kationen sowohl abhängig von ihrer Gesamtladung als auch von ihrem Hydratationsgrad.<sup>[159,160]</sup> Somit können die durch doppeltlogarithmische Auftragung erhaltenen effektiven Ladungen von den theoretischen Werten abweichen. Dies zeigt, dass nicht nur aufgrund möglicher Einflüsse der Funktionalisierungsmethode die Erstellung von Messreihen unter Verwendung klassischer Ionenaustauscher sinnvoll ist.

Die zwitterionischen Materialien zeigen tendenziell alle eine negative Steigung, wobei die Materialien SB3, iSB3 und SB4 vielmehr konstante Werte ohne Steigung aufweisen. Weiterhin zeigen die Steigungen dieser Materialien keinen Unterschied, ob es sich bei den Analyten um einwertige oder zweiwertige Kationen handelt. Das iSB4-funktionalisierte Material weist Steigungen von -0,24 bis -0,40 auf, während sich die Steigungen der doppeltlogarithmischen Auftragung unter Verwendung des Mischmaterials sich von -0,34 bis -0,69 erstrecken. Somit hat die höhere Elutionenkonzentration in diesen Fällen einen Einfluss auf die Retention, die dem des Sulfonsäureaustauschers ähnelt, jedoch sind die Steigungswerte deutlich geringer.

Das Steigungsverhältnis der einwertigen zu den zweiwertigen Kationen beträgt für den klassischen Kationenaustauscher 0,59, während das Mischmaterial einen Wert von 0,66



und das Material iSB4 einen Wert von 0,70 aufweist. Anhand dieses Verhältnisses und der Steigungen der doppeltlogarithmischen Auftragungen, lassen sich die Materialien in die folgende Reihenfolge bringen:

$$\text{SB3, iSB3, SB4} < \text{iSB4} < \text{MM}$$

Erneut kann auf Basis der Ergebnisse kein Einfluss der Ladungsanordnung zueinander auf die Ionenaustauscheigenschaften festgestellt werden. Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen auf Ionenaustausch im Kontext der Ladungsanordnung diskutiert.

### 6.1.4. Einfluss der Ladungsanordnung

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen auf Ionenaustausch zusammengeführt und vor dem Hintergrund der Ladungsanordnung erörtert. Entgegen der häufig im Kontext eines ZIC-Retentionsmechanismus erfolgten Einteilung der Austauscher nach der relativen Lage ihrer Ladungen zum Trägermaterial konnte diese Abhängigkeit nicht wiedergefunden werden. „Kationenaustauscher“ mit außenliegender positiver Ladung bzw. „Anionenaustauscher“ mit außenliegender negativer Ladung konnten nicht definiert werden. Viel mehr zeigen die zwitterionischen Austauschermaterialien, welche eine Tendenz zum Anionenaustausch zeigen, - namentlich die Materialien iSB4 und das Mischmaterial - ebenso eine Tendenz zum Kationenaustausch. Hingegen zeigt das Material iSB3 diese Tendenzen nicht und ähnelt in dem Einfluss, den die Variation der Elutionenkonzentration auf die Retention sowohl der Anionen als auch der Kationen hat, dem Verhalten des Materials SB3. Die unsteten Messergebnisse für das Material SB4 infolge der Anionenaustauschuntersuchungen traten ebenso in den Messergebnissen zur Untersuchung des Kationenaustauschs auf. Die Steigerung der Elutionenkonzentration hat somit jeweils auf beide Austauschmechanismen denselben Einfluss. Keine der untersuchten Ladungsanordnungen begünstigt die Retention von Anionen im Vergleich zur Retention von Kationen oder umgekehrt. Folglich müssen die literaturbekannten Unterschiede zwischen phosphocholin- und sulfobetainbasierten Austauschern auf der Art der ladungstragenden Funktionen beruhen. Das Zusammenspiel der beiden Ladungen bestimmt die Gesamtwechselwirkung mit den Analytionen. Dies deckt sich mit Empfehlungen des Distributors Dichrom in Bezug auf die Materialien iHILIC Fusion und iHILIC Fusion(+).<sup>[92,93]</sup>

Der Ladungsabstand scheint hingegen einen Einfluss darauf zu haben, wie die Elutionenkonzentration die Retention beeinflusst. Insbesondere die Materialien iSB3 und SB3 ähneln sich in ihrem Verlauf. GALIN *et al.* untersuchten die Ladungsabstände von Sulfobetainen in Lösung und fanden, dass sich die Ladungen näher sind, je länger die Kette ist, die die Ladungen verknüpft.<sup>[147]</sup> Zu einem ähnlichen Ergebnis gelangten CHEVALIER *et al.*<sup>[161]</sup> Bei der Untersuchung flexibler zwitterionischer Moleküle in Lösung zeigte sich eher eine Präferenz der Annäherung der Ladungen als das Vorliegen

der gestreckten Form.<sup>[161]</sup> Die Ausbildung intramolekularer Ionenpaare wurde hingegen nicht gefunden, was sich mit Ergebnissen von J. WEERS und L. SONNENSCHNEIDEN deckt sowie mit R. LAUGHLINS Definition zwitterionischer Verbindungen, welche besagt, dass Zwitterionen nicht ionisch, elektrisch neutral und aus einem Molekül bestehen.<sup>[17,53,162]</sup> Sie sind keine Salze, da sie nicht mit Ionen interagieren, um Salze zu bilden, und partizipieren folglich auch nicht an einem Ionenaustausch.<sup>[53]</sup> Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten und verwendeten Sulfobetainmonomere liegen in ihrer Reinform ebenfalls ohne Gegenionen vor (vgl. Elementanalytik Kap. 8.3). Die auf diesen Monomeren basierenden Materialien zeigen keinen reinen Ionenaustausch, jedoch eine Tendenz dahin, je größer der Abstand der Ladungen zueinander ist. Dies deckt sich mit den Ladungsabstandsuntersuchungen für zwitterionische Moleküle in Lösung. Je größer der Ladungsabstand, desto größer ist die elektrostatische Anziehung der Ladungen, was zu einem größeren Anteil an Ionenaustausch am Retentionsmechanismus führt.

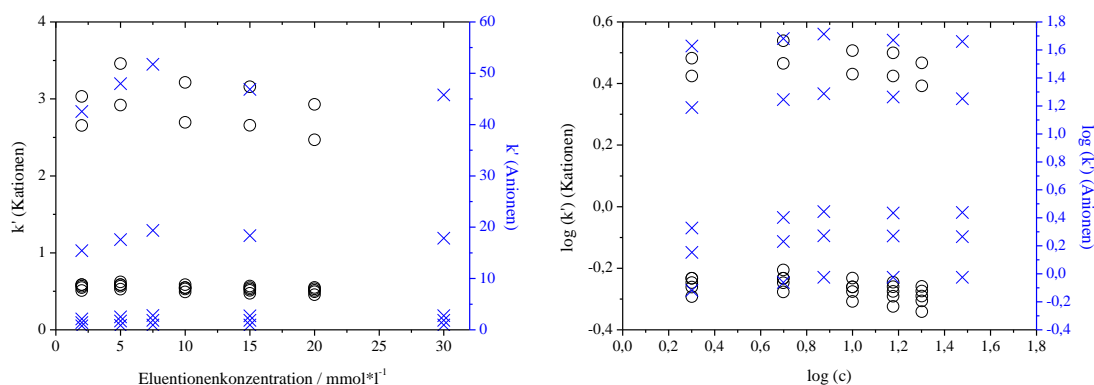
Der Ionenaustausch, der in den Experimenten der Kapitel 6.1.3.1. und 6.1.3.2. untersucht wurde, bezieht sich lediglich auf einen Ionenaustausch des Analytens mit dem Eluenten als Konkurrent. Tatsächlich ist die kovalent gebundene gegensätzliche Ladung trotz ausbleibender Ionenpaarbildung ein möglicher Konkurrent um die Austauscherposition. Denn je größer der Ladungsabstand, desto größer ist auch die elektrostatische Wechselwirkung. Das Mischmaterial stellt für den Einfluss der gebundenen gegensätzlichen Ladung ein Vergleichsmaterial dar, wie die Anionen- und Kationenaustauscher für das klassische Ionenaustauschverhalten, wobei dieses zwitterionische Material nicht aus Molekülen mit klassischen zwitterionischen Eigenschaften aufgebaut ist. Das Mischmaterial zeigt klassisches Anionen- und schwaches Kationenaustauschverhalten ohne klare Verdopplung der effektiven Ladung von einwertigen zu zweiwertigen Kationen. Die Ammoniumfunktion scheint ein stärkerer Konkurrent um den Austauscherplatz des Analytkations zu sein, als das Proton, dessen Konzentration über den Eluenten variiert wurde. Im Fall des Anionenaustauschs scheint hingegen die Sulfonsäure einen schwächeren Konkurrenten um den Austauscherplatz des Analyten darzustellen, da sich hier über die Eluentkonzentrationsvariation klassisches Ionenaustauschverhalten ableiten lässt. Somit sollten auch die sulfobetainbasierten Materialien allenfalls die Austauschverhalten des Mischmaterials erreichen können, was die Deutung des Sulfobetains als zwitterionischen „Anionenaustauscher“ erklärt.<sup>[12]</sup>

Während das Mischmaterial und das Material iSB4 große Anteile an Ionenaustausch zeigen, ist für die Materialien iSB3 und SB3 kein Ionenaustausch unter den beschriebenen Bedingungen zu erkennen. Trotzdem zeigen diese Materialien Retention der Anionen und Kationen. Entgegen der Untersuchungen an einzelnen zwitterionischen Molekülen in Lösung konnten AZZARONI *et al.* 2006 experimentell nachweisen, dass zwitterionische Ketten in einer selbstassoziierten kollabierten Form vorliegen können.<sup>[163]</sup> Sie zeigten, dass sich Sulfobetaine auf Oberflächen gegensätzlich zu denen in Lösung verhalten.<sup>[163]</sup> Die selbstassoziierte Ionenpaarbildung ist reversibel und wahrscheinlicher, je dicker die zwitterionische Schicht ist.<sup>[163]</sup> Um Ionenpaare, sowohl inter- als auch intramolekular bilden zu können, muss Wasser aus der hydrophilen Schicht verdrängt werden, was einen Kollaps der zwitterionischen Ketten zur Folge hat und zu einem hydrophoben Material führt.<sup>[163]</sup> WANG *et al.* publizierten 2013 und 2016 ihre Ergebnisse zum Verhalten von methacrylatbasierten Sulfobetainketten auf Oberflächen gegenüber unterschiedlichen Salzkonzentrationen mit dem Ziel, die Adsorption von Proteinen zu kontrollieren.<sup>[164,165]</sup> Sie zeigten, dass, je chaotroper das Anion ist, desto besser vermag es die inter- bzw. intramolekularen Wechselwirkungen der zwitterionischen Ketten zu brechen, was das Material hydrophiler macht und die Proteinadsorption so mindert.<sup>[164,165]</sup> Die Hydratisierung der Schicht gelingt bei hohen Salzkonzentrationen besser, je größer der Abstand der Ladungen ist; bei niedrigen Salzkonzentrationen übersteigt die Hydratisierbarkeit des Sulfobetains mit drei Methylengruppen zwischen den Ladungen sein Analogon mit derer vier.<sup>[164]</sup>

Zwar sind diese Ergebnisse aufgrund sich unterscheidender Funktionalisierungsgrade, Oberflächen und Basismaterialien nicht direkt übertragbar, aber die Ergebnisse der Elutionenkonzentrationsvariation zeigen ein ähnliches Verhalten. Bei niedrigen Konzentrationen zeigt das Material SB3 einen Anstieg der Retention, der mit der Entfaltung der Ketten bzw. Zwitterionen erklärt werden kann. Das anschließende Ausbilden eines Plateaus bzw. die geringen Änderungen der Retentionsfaktoren aufgrund weiterer Erhöhung der Elutionenkonzentration kann auf die entfalteten Ketten hindeuten und ein damit einhergehendes festes Phasenverhältnis von zwitterionischer zu mobiler Phase, welches sich durch weitere Konzentrationserhöhung nicht weiter verschieben kann. Letztlich ermöglicht diese zwitterionische Schicht die Retention von Kationen und Anionen aufgrund eines chaotropen Trennprinzips gleichermaßen.

Hohe Retentionszeiten für Anionen korrelieren mit hohen Retentionszeiten für Kationen, wobei das Mischmaterial die höchsten Retentionszeiten aufweist, gefolgt von den Materialien SB4, SB3 und iSB3 bei vergleichbaren Kapazitäten. In Abbildung 62 sind die Retentionsfaktoren von Anionen und Kationen unter Verwendung der sulfobetainbasierten Austauschermaterialien gegenübergestellt.

## SB3



## SB4

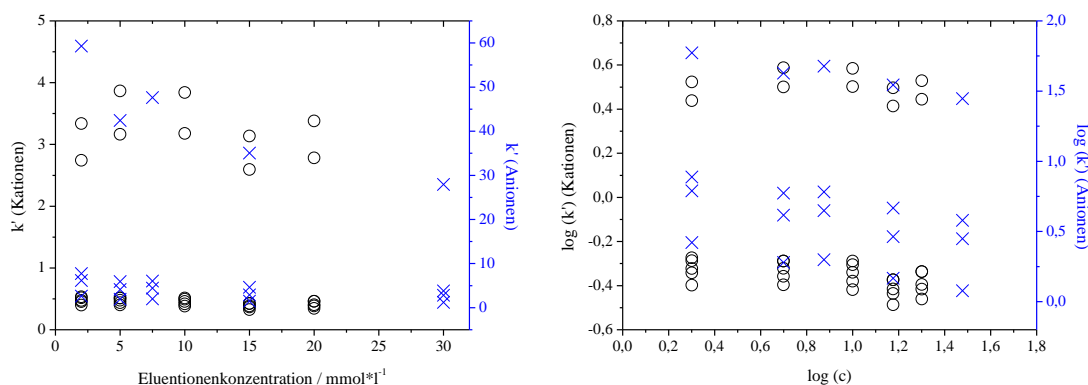
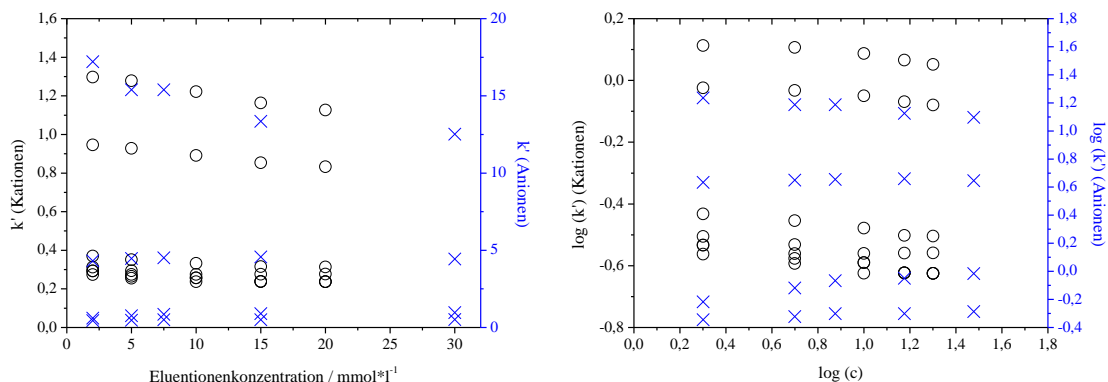
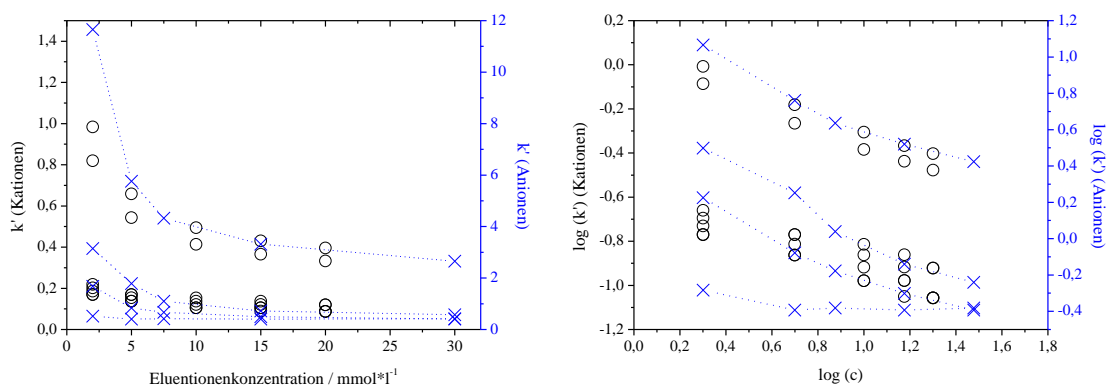


Abbildung 62: Gegenüberstellung der Retentionsfaktoren von Anionen und Kationen in Abhängigkeit der Elutionenkonzentration unter Verwendung der SB-funktionalisierten stationären Phasen. Messbedingungen: s. Abb. 56 und 59.

## iSB3



## iSB4



## mixed mode

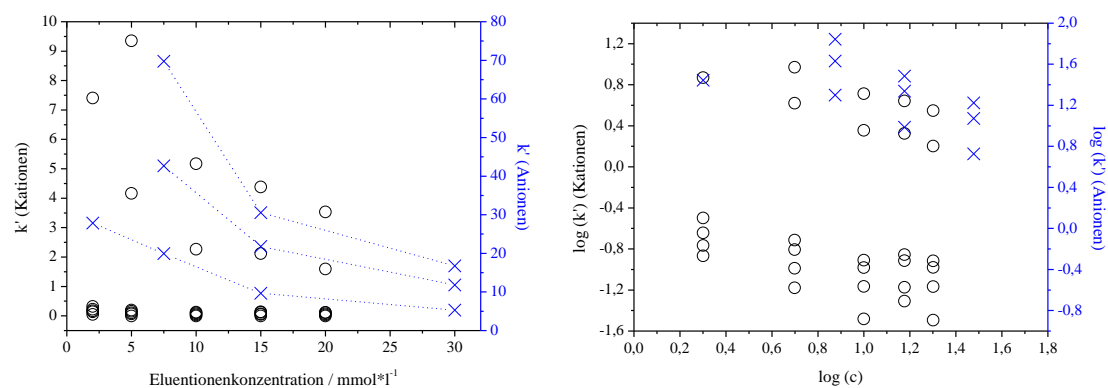


Abbildung 63: Gegenüberstellung der Retentionsfaktoren von Anionen und Kationen in Abhängigkeit der Elutionenkonzentration unter Verwendung der iSB-funktionalisierten stationären Phasen und des Mischmaterials. Messbedingungen: s. Abb. 56 und 59.

Wie die Materialien SB3 und SB4 für die Trennung der Anionen und der Kationen eine ähnliche Abhängigkeit von der Elutionenkonzentration zeigen, folgen die Materialien *mixed mode*, iSB3 und iSB4 einem ähnlichen Zusammenhang (s. Abb. 63). Die zwitterionische Schicht entfaltet sich und bietet anschließend Austauschmöglichkeiten gleichermaßen für Anionen als auch für Kationen. Die Retentionsfaktoren sind für die Anionen unabhängig der Ladungsanordnung größer als die Retentionsfaktoren der Kationen.

Insgesamt zeigt sich der Trend, dass ein großer Ladungsabstand die Retention begünstigt. Die inversen Sulfobetaine zeigen hierbei jedoch die geringste Retention. Mögliche Gründe hierfür können die unterschiedlichen chemischen Umgebungen der ladungstragenden Gruppen und die geringere Flexibilität der ladungsverbindenden Kette aufgrund sterischer Hinderung sein.

### **6.1.6. Einordnung der Ergebnisse in den Kontext des ZIC-Retentionsmechanismus**

Die Modelle, die den ZIC-Retentionsmechanismus behandeln, beschreiben die Ausbildung geordneter Schichten. Einerseits sind dies die EDL und andererseits die DONNAN-Membran. Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse und beschriebener Literaturdaten ist eine solche Anordnung über die gesamte Partikeloberfläche hinweg unwahrscheinlich. Weiterhin wurden keine Belege für den Einfluss der Ladungsanordnung relativ zum Trägermaterial auf das Retentionsverhalten gefunden. Beiträge zur Retention der Ionen, sowohl Kationen als auch Anionen, liefern zum größten Teil die Entfaltung der Zwitterionen und das sich damit einstellende Phasenverhältnis sowie der Ionenaustausch, dessen Anteil mit steigendem Ladungsabstand zunimmt.

Ob jedoch dieser Ionenaustausch als Teil des Retentionsmechanismus der ZIC angesehen werden sollte, ist vor dem Hintergrund der Definition von Zwitterionen nach R. LAUGHLIN fraglich. Laut seiner Definition sind Zwitterionen keine Salze und interagieren nicht mit Ionen, um Salze zu bilden. Nach dieser Definition ist das Mischmaterial nicht als zwitterionisch anzusehen. Auf der entgegengesetzten Seite der Skala lässt sich das Material SB3 einordnen. Das verwendete Monomer benötigt kein Gegenion und das resultierende Austauschermaterial zeigt auch bei hohem Funktionalisierungsgrad keinen Ionenaustausch. Die Retention lässt sich hier ausschließlich mit dem Entfalten der zwitterionischen Ketten und den anschließenden chaotropen Wechselwirkungen begründen. Diese Retentionsreihenfolge findet sich auch in der Ionenpaarbildungschromatographie. Die hier verwendeten stationären Phasen tragen durch Adsorption gebundene Ionenaustauscherfunktionen. Somit ähneln diese Austauscher zwitterionischen Austauschern im Hinblick auf eine organische, ladungstragende Schicht auf dem Trägermaterial. Dieses Charakteristikum zeigen ebenfalls Anionenaustauscher, deren Austauscherfunktion über Kronenether auf der stationären Phase gebunden wird. Die Retentionsreihenfolge dieser Phasen ähnelt ebenfalls der HOFMEISTER-Reihe mit der Elution von Sulfat vor Fluorid.<sup>[42]</sup> Diese Verschiebung der Signale zweiwertiger Anionen vor Signale einwertiger Anionen lässt sich jedoch auch unter der Verwendung schwacher Anionenaustauscher beobachten.<sup>[40]</sup> Folglich kann der reine ZIC-Mechanismus als schwacher Anionenaustauschmechanismus



gesehen werden, wobei die Retention weniger durch Anionenaustausch und viel mehr durch die Verteilung der Ionen zwischen mobiler Schicht und funktionalisierter Schicht bestimmt wird, während die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ionen der HOFMEISTER-Reihe folgt.

Je größer der Ladungsabstand des Zwitterions ist, desto größer ist die Neigung der Ladungen sich anzunähern.<sup>[147,161]</sup> Die Ergebnisse unter Verwendung des Materials iSB4 scheinen dies zu bestätigen. Hier sind Tendenzen zu typischem Ionenaustausch zu erkennen, der gleichermaßen bei Anionen als auch bei Kationen als Analyten auftritt. Das Monomer iSB4 ist auch nach der Definition von R. LAUGHLIN als Zwitterion zu bezeichnen; es benötigt keine Gegenionen.<sup>[53]</sup> Auf Basis der Ionenmessungen liegt die Vermutung jedoch nahe, dass innerhalb der Schicht aus iSB4-Monomer analog zu den Ergebnissen von AZZARONI *et al.* Ionenpaare gebildet werden.<sup>[163]</sup> Um diese Zusammenhänge weiter zu untersuchen, sollten Messungen an planaren Oberflächen mit entsprechenden Funktionalisierungen durchgeführt werden. So können Anordnung und Hydrophilie der zwitterionischen Funktionalitäten in Abhängigkeit der Messbedingungen bestimmt werden.

Die hier gezeigten Ergebnisse können nicht mit dem Modell der EDL in Einklang gebracht werden, da die Ladungsanordnung keinen Einfluss darauf zu haben scheint, ob eine zwitterionische Phase als Anionen- oder Kationenaustauscher fungiert. Auch für die Ausbildung einer DONNAN-Membran und der damit einhergehende Ausschluss von Ionen aufgrund ihrer Ladung konnten keine Belege gefunden werden. Dies mag jedoch den gewählten Messbedingungen geschuldet sein.

Die Trennung der Ionen scheint primär auf chaotrope Wechselwirkungen zurückzuführen zu sein. Mit steigendem Ladungsabstand nimmt die Tendenz zu Ionenaustausch zu. Nach der Einteilung von R. LAUGHLIN sind diese Phasen jedoch folglich zwischen zwitterionischen und ionischen Verbindungen einzuordnen.

Wie stark Anionen bzw. Kationen retardiert werden, scheint von der Art der ladungstragenden Funktionalitäten abhängig zu sein. Um diese These zu prüfen, sollten weitere zwitterionische Phasen nach dem hier angewendeten Prinzip untersucht werden.

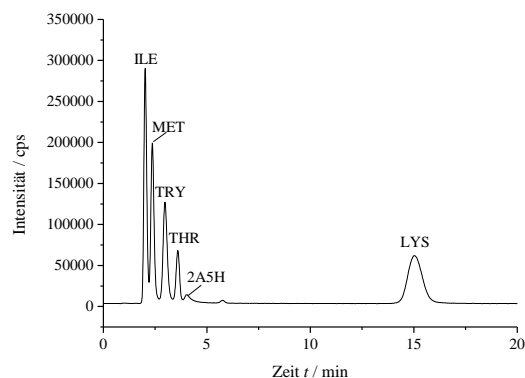
## 6.2. ZIC-HILIC-Bedingungen

Zwitterionische stationäre Phasen finden kommerzielle Anwendung als HILIC-Trennphasen. In diesem Kapitel werden die Trenneigenschaften der dargestellten zwitterionischen Phasen untersucht. Um einen Vergleich mit der kommerziellen zwitterionischen Phase ZIC-HILIC der Firma Merck Millipore ziehen zu können, wurden Analyten und Messbedingungen eines Anwendungsbeispiels übernommen.<sup>[85]</sup>

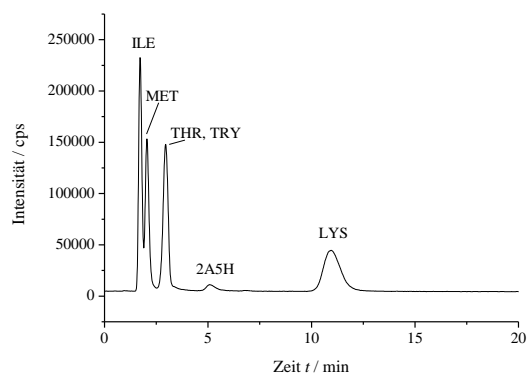
Die Messergebnisse sind in Abbildung 64 dargestellt und zeigen für alle Materialien eine Trennung der Analyten. Die Aminosäuren eluieren unter Verwendung sulfobetainbasierter stationärer Phasen in der Reihenfolge Isoleucin, Methionin, Tryptophan, Threonin, Lysin. Somit zeigt der hydrophobste untersuchte Analyt, Isoleucin, die geringste und mit Lysin der hydrophilste Analyt die größte Retention. Lediglich Tryptophan weist eine höhere Retention auf als seine Hydrophilie vermuten lassen würde. Denkbar ist hier ein zusätzlicher Einfluss durch den Aromaten, der  $\pi$ -Wechselwirkungen sowohl mit dem Trägermaterial als auch mit der auf benzolbasierten Funktionalisierung erlauben könnte und so zu höherer Retention führt. Weiterhin scheinen die aromatentragenden Analyten stärker retardiert zu werden, je flexibler und weiter die Ladungen voneinander entfernt sind. Während die Materialien iSB3 und iSB4 dieselbe Retentionsreihenfolge aufweisen mit Coelution von Tryptophan und 2-Amino-5-hydroxybenzoesäure als mittleres von fünf Signalen, zeigt das Material SB3 sechs Signale, wobei die Hydroxybenzoesäure zwischen Threonin und Lysin eluiert. Unter Verwendung des Materials SB4 coeluiert Tryptophan mit Threonin und die Hydroxybenzoesäure liegt klar basisliniengtrennt vor. Das Mischmaterial zeigt letztlich die Coelution von Lysin und der 2-Amino-5-hydroxybenzoesäure, während Tryptophan nach Threonin eluiert.

Die kommerzielle Säule ZIC-HILIC der Firma Merck Millipore zeigt mit der Retentionsreihenfolge 2-Amino-5-hydroxybenzoesäure, Tryptophan, Isoleucin, Methionin, Lysin, Threonin eine gänzlich andere, obwohl es sich ebenfalls um ein sulfobetainbasiertes Material vergleichbar mit SB3 handelt. Hier wurde jedoch Silica als Trägermaterial verwendet.<sup>[85]</sup> Dies mag ein Grund für das abweichende Retentionsverhalten sein, der aufgrund der Datenlage nicht weiter untersucht werden kann.

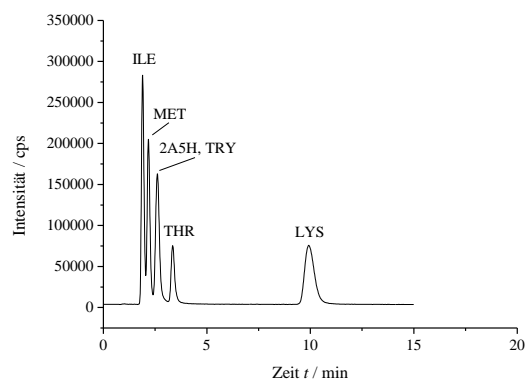
SB3



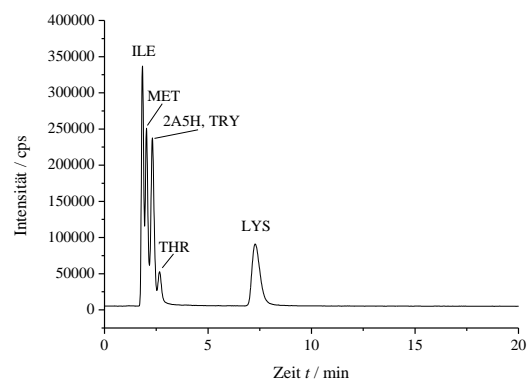
SB4



iSB3



iSB4



*mixed mode*

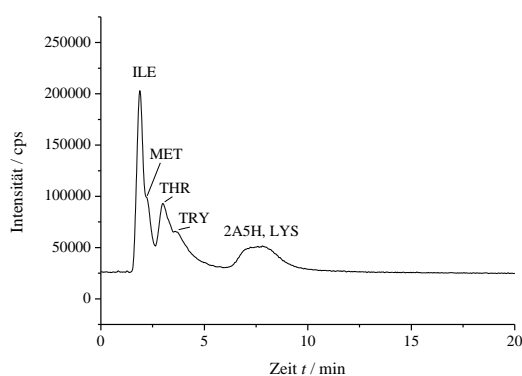


Abbildung 64: Chromatogramme unter ZIC-HILIC-Bedingungen nach stationären Phasen; Eluent: 80 % Acetonitril, 20 % 50  $\frac{\text{mmol}}{\text{l}}$   $\text{NH}_4\text{Ac}$  pH 4,6; Fluss: 0,8  $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$ ; Temperatur: 45°C; Detektion: ESI-MS, VWD ( $\lambda=254$  nm); Probenvolumen: 20  $\mu\text{l}$ ; Analyten: 2-Amino-5-Hydroxybenzoesäure (2A5H), Isoleucin, Tryptophan, Methionin, Lysin, Threonin (je 100 ppm).

Das Mischmaterial zeigt die breitesten Signale wie schon in den Messreihen zur Untersuchung auf Ionenaustausch. Der hohe Funktionalisierungsgrad des Mischmaterials geht vermutlich mit einer Erhöhung des Partikeldurchmessers einher, was unabhängig des Analyten eine Begründung für die Signalverbreiterungen unter Verwendung des Mischmaterials gegenüber den sulfobetainbasierten Materialien liefert (vgl. Gleichung 11). Obgleich das Material SB4 einen größeren Ladungsabstand aufweist als das Material SB3 zeigt es bei gleichem Funktionalisierungsgrad eine geringere Hydrophilie. Für geringe Salzkonzentrationen wurde für Sulfobetaine mit vier Methylengruppen zwischen den Ladungen ein geringeres Maß an Hydratisierung im Vergleich zu Sulfobetainen mit einem Abstand der Ladungen von drei Methylengruppen durch WANG *et al.* festgestellt.<sup>[164]</sup>

Tabelle 23: Kenngrößen der Signale des Lysins.

	<b>SB3</b>	<b>SB4</b>	<b>iSB3</b>	<b>iSB4</b>
<b>Asymmetriefaktor</b>	1,26	1,44	1,59	1,79
<b>Bodenzahl</b>	17490	8160	17840	13580

Die in Tabelle 23 aufgeführten Asymmetriefaktoren steigen vom Material SB3 an über die Materialien SB4 und iSB3 hin zum Material iSB4 und sind deutlich geringer als unter Verwendung anionischer Analyten (vgl. Tab. 17). Die Kenngrößen sind vergleichbar mit denen der Messungen kationischer Analyten unter Verwendung hoher Elutionen-konzentrationen (vgl. Tab. 20). Lysin zählt zu den kationischen Aminosäuren, was somit auf ein ähnliches Trennprinzip hindeutet.

Trotz höherer Asymmetriefaktoren weisen die inversen Analoga höhere Bodenzahlen auf als ihre korrespondierenden Materialien, welche mit Sulfobetainen gleichen Ladungsabstands funktionalisiert wurden. Weiterhin weisen die Materialien mit dem größeren Ladungsabstand geringere Bodenzahlen auf. Eine kompaktere zwitterionische Funktionalisierung scheint das Trennergebnis hinsichtlich der Bodenzahlen zu verbessern.

### 7. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Synthesen der Monomere SB3, SB4 und iSB3 optimiert und mit 1-Sulfonsäure-5-(trimethylammonium)-1-(4-vinylbenzyl)-butan das neue Monomer iSB4 synthetisiert. Diese Monomere und weitere kommerziell erhältliche ionische Verbindungen wurden mittels einer modifizierten kupferbasierten Funktionalisierungsmethode nach ATRP-Schema in hohen Kapazitäten kovalent auf unterschiedlichen Trägermaterialien gebunden. Erstmals konnten Trägermaterialien mit den Monomeren iSB3 und iSB4 funktionalisiert werden. Ein Set zwitterionischer und ionischer Austauscher unterschiedlicher Ladungsanordnung wurde so synthetisiert, um den Einfluss der Ladungsanordnung auf die Retention von Anionen, Kationen und klassischen Analyten der HILIC zu untersuchen. Aufgrund der ausschließlichen Verwendung von Ammoniumfunktionen als positive Ladungsträger und Sulfonsäurefunktionen als negative Ladungsträger, sowie der einheitlichen Darstellung der Monomere auf Basis von Vinylbenzolen wurde die bestmögliche Vergleichbarkeit der Austauscherfunktionalitäten in Hinblick auf ihre Ladungsanordnung gewährleistet.

Die Analyse der elementanalytischen Daten, welche mittels Verbrennungsanalyse gewonnen wurden, zeigte Unstimmigkeiten im Verhältnis der Stickstoff- und Schwefelgehalte zueinander. Durch Messungen mehrerer Verbindungen hoher Reinheit konnte eine Messproblematik bei der Bestimmung des Schwefelgehalts festgestellt werden, wenn neben der Sulfonsäurefunktion im Molekül hochsubstituierte Amine vorliegen. Die Unterbestimmung des Schwefelgehalts konnte durch Anpassungen des Vorfaktors minimiert werden.

Mittels diverser Tests erfolgte eine Überprüfung der kupferbasierten Darstellungsmethode nach ATRP-Schema. Auf Basis dieser Ergebnisse konnte die Funktionalisierung der stationären Phasen für die Anwendung in der Ionenchromatographie angepasst werden. Durch die Wahl eines pyridinbasierten Liganden oder eines hochsubstituierten Halogenids als Initiator kann die Nebenreaktion des Liganden unter Bildung eines Anionenaustauschers vermieden werden. Des Weiteren wurde eine Nebenreaktion an den endständigen Doppelbindungen des Trägermaterials nachgewiesen, welche durch Modifikation der Reaktionsbedingungen hin zu niedrigeren Temperaturen verringert werden konnte.

Die zur Analyse des vorliegenden Reaktionsmechanismus durchgeführten Experimente können zwar keine eindeutigen Belege dafür liefern, dass eine kontrollierte radikalische Reaktion stattfindet, jedoch wurden auch keine widersprechenden Ergebnisse gefunden. Die Indizien weisen vielmehr darauf hin, dass Reaktionen stattfinden, die in der Literatur mit ATRP bezeichnet werden. Neben der Reaktivierbarkeit der Initiatorstellen und dem geringen Verlust derer, spricht der Vergleich der Daten zum Reaktionsumsatz mit Literaturdaten für das Vorliegen einer ATRP.

Unter Verwendung des Monomers SB3 wurde eine Reihe Austauschermaterialien unterschiedlicher Kapazität in einer Spanne von 286 bis 1599  $\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$  synthetisiert. Messungen mit diesen Materialien ergaben sowohl für Anionen als auch für Kationen eine Steigerung der Retention mit höheren Funktionalisierungsgraden. Weiterhin konnte im Vergleich zu klassischen Anionenaustauschern anhand dieser Variation eine deutlich geringere Steigerung der Anionenretention mit der Kapazität zwitterionischer Materialien festgestellt werden. Aufgrund dieser schwachen Wechselwirkungen unter Verwendung zwitterionischer stationärer Phasen ergibt sich ein höherer Einfluss durch Änderungen des Trägermaterials wie gezeigt werden konnte.

Anhand des mittels der modifizierten Funktionalisierungsmethode nach ATRP-Schema synthetisierten Sets sulfobetainbasierter, hochkapazitiver Austauscher unterschiedlicher Ladungsarchitektur konnte der Einfluss der Ladungsanordnung auf die Ionenretention untersucht werden. Hierbei zeigte sich, dass die Ladungsanordnung keinen Einfluss darauf hat, ob ein zwitterionischer Austauscher als Anionen- oder Kationenaustauscher fungiert. Dies scheint viel mehr abhängig von Art und chemischer Umgebung der ladungstragenden Funktionen zu sein. Um diese These weiter zu untersuchen, sollten ähnliche Experimente zu den hier gezeigten an weiteren zwitterionischen Funktionalitäten erfolgen wie beispielsweise an Phosphocholinen oder Betainen.

Die Retention der Anionen ändert sich infolge der Steigerung der Elutionenkonzentration ähnlich der Kationenretention. Die etwaige starke Änderung der Retentionsfaktoren bei niedrigen Konzentrationen kann mit der literaturbekannten Entfaltung zwitterionischer Ketten in Verbindung gebracht werden. Mit weiterer Steigerung der Elutionenkonzentration ändern sich die Retentionsfaktoren abhängig von dem Aufbau des verwendeten Zwitterions. Größere Ladungsabstände zwischen den

ladungstragenden Funktionen scheinen den Anteil an Ionenaustausch am Retentionsmechanismus zu begünstigen, ebenso wie sterisch anspruchsvoll aufgebaute Austauscherfunktionen. Auch in diesem Kontext sollte in Zukunft eine breitere Datenlage geschaffen werden, um diese These zu untersuchen.

Weiterhin könnten durch die Funktionalisierung von planaren Oberflächen mit Monomeren analog zu den Materialien SB und iSB sowie den gemischt funktionalisierten Materialien das Quellverhalten und die Hydrophilie bestimmt werden. Die Analyse des Verhaltens der Materialien unter Messbedingungen könnte einen Erkenntnisgewinn in Bezug auf den ZIC-Retentionsmechanismus mit sich bringen.

Insgesamt konnte im Rahmen dieser Doktorarbeit einerseits eine Methode zur Darstellung unterschiedlicher stationärer Phasen mit Funktionalisierungsgraden über einen großen Kapazitätsbereich entwickelt werden. Diese Methode nach ATRP-Schema toleriert eine Vielzahl an Funktionalitäten und bietet so die Möglichkeit, den Einfluss unterschiedlicher Modifikationen der stationären Phasen auf den Retentionsmechanismus zu untersuchen. Ihr Wert ist somit im Einsatz zur Grundlagenforschung zu sehen. Zum Einsatz der Methode für die kommerzielle Darstellung von Ionenaustauschermaterialien bedarf sie weiterer Optimierung hinsichtlich der Performance. Die Steigerung der Peaksymmetrie und die Erhöhung der Bodenzahlen sollten hierbei im Fokus stehen. Dies kann möglicherweise durch eine geringere mechanische Belastung des Trägermaterials während der Funktionalisierung erreicht werden.

Mit der Analyse der Retention von sowohl Anionen als auch Kationen auf sulfobetainbasierten stationären Phasen unterschiedlicher Ladungsarchitektur konnte ein Beitrag zur Klärung des ZIC-Retentionsmechanismus geleistet werden. Neben der Erkenntnis, dass die Ladungsanordnung bei der Betrachtung von Sulfobetainen einen geringeren Einfluss auf die Retention hat als bisher angenommen, scheinen die ladungstragenden Komponenten, aus denen sich das Zwitterion zusammensetzt, maßgeblich das Retentionsverhalten zu bestimmen. Diese Ergebnisse sind nicht oder nur teilweise mit den bestehenden Modellen des ZIC-Retentionsmechanismus vereinbar, die beide der Ladungsanordnung eine größere Rolle beimessen.

## 8. Experimenteller Teil

### 8.1. Verwendete Chemikalien

Alle kommerziell erhältlichen Reagenzien wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden gereinigt und absolute Lösungsmittel nach Standardmethoden getrocknet und aufbewahrt. Die verwendeten Chemikalien sind in den folgenden Tabellen aufgelistet (s. Tab. 24, 25 und 26).

Tabelle 24: Verwendete Chemikalien I.

Name	Reinheit	Hersteller	CAS-Nummer
1,3-Propansulton		Fluorochem	1120-71-4
1,4-Butansulton	> 99 %	Acros Organics	1633-83-6
2-Amino-5-hydroxybenzoesäure		Aldrich	89-57-6
4-Vinylbenzylchlorid	90 %	Aldrich	1592-20-7
4-Vinylbenzyltrimethylammonium-chlorid	99 %	Aldrich	26616-35-3
Aceton	tech.		67-64-1
Acetonitril	HPLC	VWR chemicals	75-05-8
Ameisensäure	98-100 %	Applichem Panreac	64-18-6
Ammoniumacetat	98 %	KMF Laborchemie	631-61-8
Bortrifluoriddiethyletherat			109-63-7
Cäsiumcarbonat	≥ 98 %	Fluka	534-17-8
Calciumnitrat	99 %	Riedel de Haen	13477-34-4
2,2'-Bipyridin	> 99,0 %	TCI	366-18-7
meta-Chlorbenzoesäure	≥ 77 %		937-14-4
Chloroform-d	99,80 %	Eurisotop	865-49-6
CuBr	99,99 %	Aldrich	7787-70-4
Cystein		Dr. Schuchardt	3374-22-9
Deuteriumoxid	99,9 %	www.deutero.de	7789-20-0
Dimethylamin 40 % in H <sub>2</sub> O	Purum	Fluka	124-40-3
Eisessig		Fisher Chemical	64-19-7
Ethanol	tech.		64-17-5



Tabelle 25: Verwendete Chemikalien II.

Name	Reinheit	Hersteller	CAS-Nummer
Isoleucin		Serva	
	p. a.	Feinbiochemica	73-32-5
Kaliumnitrat	p. a.	Riedel de Haen	7757-79-1
Lithiumnitrat	p. a.	Riedel de Haen	7790-69-4
Lysin		Serva	
	p. a.	Feinbiochemica	70-54-2
Magnesiumnitrat	p. a.	Riedel de Haen	13446-18-9
Me <sub>6</sub> TREN	97 %	Aldrich	33527-91-2
Methionin	99,5 %	Aldrich	63-68-3
2-Morpholinoethansulfonsäure*H <sub>2</sub> O	99,5 %	Fluka	145224-94-8
Natrium-4-vinylbenzylsulfonat	≥ 90 %	Aldrich	2695-37-6
Natriumacetat	99 %	Grüssing	127-09-3
Natriumbromid	p. a.	Fluka	7647-15-6
Natriumborhydrid		Fisher scientific	16940-66-2
Natriumcarbonat	≥ 99,9 %	VWR Chemicals	497-19-8
Natriumchlorid	p. a.	Riedel de Haen	7647-14-5
Natriumfluorid	p. a.	Merck	7681-49-4
di-Natriumhydrogenphosphat	p. a.	KMF optichem	7558-79-4
Natriumiodid	> 99 %	Acros Organics	7681-82-5
Natriumnitrat	p. a.	Merck	7631-99-4
Natriumnitrit	p. a.	Merck	7632-00-0
Natriumsulfat x 10 H <sub>2</sub> O	99 %	Grüssing	7757-82-6
Natriumthiocyanat	p. a.	Riedel de Haen	540-72-7
<i>n</i> -Butyllithium (2,5 M in Hexan)		Acros Organics	109-72-8
Rubidiumcarbonat	99 %	Aldrich	584-09-8
PMDETA	99 %	Aldrich	3030-47-5
Salpetersäure 65 %	p. a.	Burdick & Jackson	7697-37-2
Salzsäure 37 %	p. a.	VWR chemical	7647-01-0
Schwefelsäure 95 %	p. a.	Chemolute	7664-93-9
Sulfanilsäure		Merck	121-57-3
Tetrahydrofuran	tech.		109-99-9

Tabelle 26: Verwendete Chemikalien III.

<b>Name</b>	<b>Reinheit</b>	<b>Hersteller</b>	<b>CAS-Nummer</b>
Threonin	p. a.	Serva	
		Feinbiochemica	80-68-2
Trimethylamin 45 %		Alfa aesar	75-50-3
Tris(2-pyridylmethyl)amin	> 98,0 %	TCI	16858-01-8
Tryptophan	p. a.	Serva	
		Feinbiochemica	54-12-6
Wasserstoffperoxid	95 % tech.		7722-84-1

## 8.2. Gerätespezifikationen

Tabelle 27: Geräte und Software I.

Gerät / Software	Typ, Hersteller
<i>IC-Anlage I</i>	
Hauptkomponente	850 Professional IC
Autosampler	766 IC Sample Processor SC Controller
Zus. Detektor	887 Professional UV-VIS Detektor
Probenschleife	20 µl
Software	MagIC Net 3.0.
<i>IC-Anlage II</i>	
Hauptkomponente	940 Professional IC Vario
Autosampler	858 Professional Sample Processor
Probenschleife	20 µl
Software	MagIC Net 3.0.
<i>ICP-MS</i>	
Hauptkomponente	Agilent Technologies 7900 ICP-MS
Pumpenmodul	Isopump 1200 Infinity
Autosampler	ALS 1200 Series
Säulenthermostat	TCC 1260 Infinity
Software	Agilent MassHunter
<i>LC-ESI-MS</i>	
Hauptkomponente	HP Series 1100 MSD G1946A
Pumpenmodul	Agilent 1100 Series BinPump G1312A
Entgaser	Agilent 1100 Series Degasser G1322A
Autosampler	Agilent 1100 Series ALS G1313A
Säulenthermostat	Agilent 1100 Series Colcom G1316A
Zus. Detektor	Agilent 1100 Series VWD G1314A
Software	Agilent ChemStation
<i>NMR</i>	
Spektrometer	s. Kap. 8.3.1.3
Software	Bruker TopSpin

Tabelle 28: Geräte und Software II.

<b>Gerät / Software</b>	<b>Typ, Hersteller</b>
<i>IR</i>	
FTIR-Einheit	Perkin Elmer FT-IR Spectrometer Spectrum Two
ATR-Einheit	Perkin Elmer UATR Two
Software	Perkin Elmer Spectrum
<i>Sonstige Geräte/Software</i>	
Reinstwasseranlage	Merck Millipore Milli-Q Reference A+
Feinwaage	Kern 770
Magnetrührer mit Heizfunktion	Heidolph MR 3001 K Heidolph EKT 3001
Chemische Strukturen	ChemDraw Professional 16.0
Zitation	Mendeley
Abbildungen	Inkscape 0.92.4

### 8.3. Monomersynthesen

#### 8.3.1. Allgemeine Anmerkungen

##### 8.3.1.1. Dünnschichtchromatographie

Für die Dünnschichtchromatographie wurden Aluminium-DC-Fertigplatten Kieselgel 60 F<sub>254</sub> der Firma Merck verwendet. Zur Detektion wurde eine UV-Lampe ( $\lambda = 254$  nm) zur Fluoreszenzauslösung verwendet.

##### 8.3.1.2. Flashchromatographie

Als stationäre Phase wurde Kieselgel 60 der Firma Merck mit einer Korngröße von 0,040 – 0,063 mm verwendet. Die Elution erfolgte bei Raumtemperatur unter Verwendung eines Pressluftüberdrucks.

##### 8.3.1.3. Kernresonanzspektroskopie

Die NMR-Spektren wurden an den folgenden Geräten aufgenommen:

<sup>1</sup>H-Routinemessungen: Bruker AVIII HD 250 MHz  
Probenkopf: BBOF; Probenwechsler: SampleXpress

<sup>1</sup>H; <sup>13</sup>C; COSY; HMQC: Bruker AVII 300 MHz  
Probenkopf: Dual 13C 1H; Probenwechsler: SampleXpress

<sup>1</sup>H; <sup>13</sup>C; HMBC: Bruker AV III HD 300 MHz  
Probenkopf: BBOF; Probenwechsler: SampleXpress lite

Die Messungen an dem Gerät Bruker AV III HD wurden von Mitarbeitern der NMR-Abteilung der Philipps-Universität Marburg durchgeführt. Die Kopplungskonstanten sind in Hertz (Hz) und die chemischen Verschiebungen ( $\delta$ ) in parts per million (ppm) angegeben. Die chemischen Verschiebungen wurden aus der Mitte des Kopplungsmusters abgelesen. Als interner Standard diente das Resonanzsignal des verwendeten Lösungsmittels (CDCl<sub>3</sub>: <sup>1</sup>H:  $\delta = 7,26$  ppm, <sup>13</sup>C:  $\delta = 77,16$  ppm; D<sub>2</sub>O: <sup>1</sup>H:  $\delta = 4,79$  ppm).<sup>[166]</sup> Die angegebenen Daten sind phänomenologisch. Im Kontext der Signalanalyse werden die Aufspaltungen wie folgt abgekürzt: s = Singulett, d = Duplett, m = Multiplett. Die Signalzuordnung der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren erfolgte zum Teil mithilfe von 2D Experimenten.

### 8.3.1.4. Massenspektroskopie

Die hochauflösenden Massenspektren wurden durch die Mitarbeiter der Serviceabteilung Massenspektrometrie und Elementanalytik der Philipps-Universität Marburg an einem Finnigan LTQ-FT gekoppelt mit einer Agilent 1100 HPLC und unter Verwendung der Elektrospray-Ionisations-Methode im positiven Modus durchgeführt. Die angegebenen Werte sind Masse-zu-Ladungsverhältnisse und entsprechen jeweils den Massen der Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit.

### 8.3.1.5. Elementanalytik

Die elementanalytischen Bestimmungen der Trägermaterialien hinsichtlich Stickstoff-, Wasserstoff-, Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Schwefelgehalt wurden durch die Mitarbeiter der Abteilung für Elementanalytik der Philipps-Universität Marburg durchgeführt. Für die Bestimmung der Gehalte wird zunächst eine bekannte Probenmenge einer stufenweise Hochtemperaturverbrennung zugeführt und die resultierenden Verbrennungsgase analysiert. Für die Analyse des Wasserstoff-, Kohlenstoff-, Stickstoff- und Schwefelgehalts wird der CHN(S)-Analysator vario MICRO CUBE der Firma Elementar verwendet. Für die Analyse des Sauerstoffgehalts wurde der O-Analysator rapid OXI CUBE derselben Firma genutzt.

Die jeweiligen Ergebnisse werden in Gewichtsprozent angegeben, wobei ein Stickstoffgehalt von 1 % (*m/m*) einer Kapazität von 714  $\mu\text{mol}$  pro Gramm Polymer und ein Schwefelgehalt von 1 % (*m/m*) 313  $\mu\text{mol}$  pro Gramm Polymer entspricht.

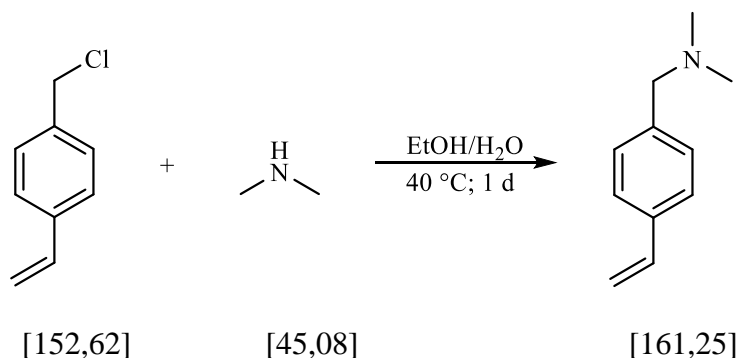
### 8.3.1.6. Kristallstrukturbestimmung

Die Kristallstrukturanalyse wurde von Dr. SERGEI IVLEV der Abteilung Kristallanalyse der Philipps-Universität Marburg durchgeführt. Ein geeigneter Kristall der zu untersuchenden Substanz wurde unter inertem Öl ausgewählt und mittels MiTeGen loop angebracht. Zur Messung wurde ein D8 Quest Diffraktometer (Bruker AXS) unter Nutzung der Mo-K $\alpha$  Strahlung (0,71073 Å, Mikrofokusquelle) und eines PHOTON 100 Detektors verwendet. Die Evaluation, Integration und Reduktion der Diffraktionsdaten wurde unter Verwendung der Software Bruker APEX 3 durchgeführt.<sup>[167]</sup> Mittels des

SADABS Programms wurden Multi-Scan und numerische Absorptionskorrekturen durchgeführt.<sup>[168,169]</sup> Die Struktur wurde unter Verwendung der dual-space Methoden (SHELXT-2014/5) gelöst und verfeinert gegen F2 (SHELXL-2018/3; ShelXle interface).<sup>[170-172]</sup> Die Verfeinerung aller Atome mit Ausnahme der Wasserstoffe erfolgte mit den anisotropen Verschiebungsparametern. Die Wasserstoffatome wurden unter Verwendung des „*riding model*“ Ansatzes mit isotropen Verschiebungsparametern, 1,2-fach im Verhältnis zu den vorangegangenen Kohlenstoffatomen.

## 8.3.2. Darstellung von 4-

## Vinylbenzyl dimethylammonio propansulfonat

Darstellung von 4-Vinylbenzyl-*N,N*-dimethylamin

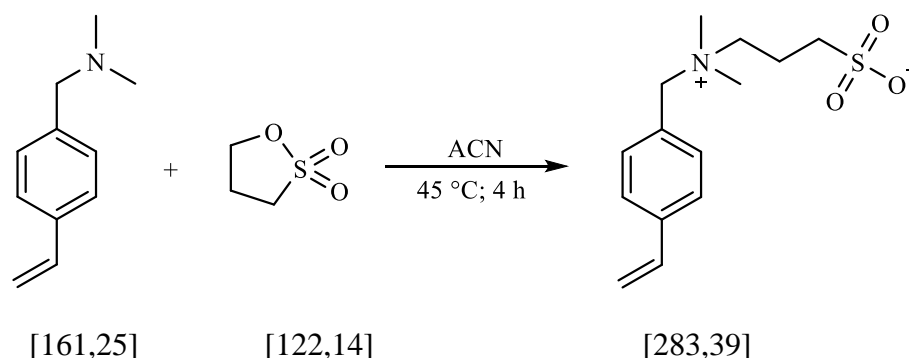
Chemikalien	M [g/mol]	n [mol]	eq	m [g]	V [ml]
Dimethylamin (40 % <sub>aq</sub> ; ρ = 0,89 g/ml)	45,08	0,2759	3,1	31,09	34,94
4-Vinylbenzylchlorid (90 %; ρ = 1,083 g/ml)	152,6	0,089	1,0	13,58	13,93
Ethanol					50

14 ml 4-Vinylbenzylchlorid wurden in 50 ml Ethanol vorgelegt. 35 ml Dimethylamin wurden zur eisgekühlten Lösung über 35 Minuten zugetropft. Anschließend wurde das Eisbad entfernt und die Reaktion für 22 Stunden bei 40°C gerührt. Die Lösungsmittel sowie das überschüssige Dimethylamin wurden unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in 50 ml Chloroform aufgenommen und dreimal mit 50 ml Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel der organischen Phase wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach Filtration wurden 12,29 g (85 %, 76 mmol) einer gelben Flüssigkeit als Produkt erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ = 7,36 (d, 2H, CH<sub>aromat</sub>); 7,26 (d, 2H, CH<sub>aromat</sub>); 6,71 (dd, 1H, <sup>3</sup>J = 11,00; <sup>3</sup>J = 17,63; CH<sub>olefin</sub>); 5,73 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 17,63; CH<sub>trans</sub>); 5,22 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 11,00; CH<sub>cis</sub>); 3,40 (s, 2H, CH<sub>2,benzyl</sub>); 2,22 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>) ppm.



## Darstellung von 4-Vinylbenzyltrimethylammoniumpropansulfonat



Chemikalien	M [g/mol]	n [mol]	eq	m [g]	V [ml]
4-Vinylbenzyl- <i>N,N</i> -dimethylamin	161,25	0,07	1	11,29	
1,3-Propansulton ( $\rho = 1,39\text{ g/ml}$ )	122,14	0,07	1	8,53	6,14
Acetonitril					80

11,29 g 4-Vinylbenzyl-*N,N*-dimethylamin wurden in 80 ml Acetonitril vorgelegt. 6,1 ml 1,3-Propansulton wurden zugegeben und die Lösung unter Rühren auf 45°C erhitzt. Nach 4 h wurde die Reaktion beendet. Der weiße Niederschlag wurde abfiltriert und mit Acetonitril gewaschen. Nach Trocknung im Hochvakuum wurden 14,57 g (73%, 51 mmol) als farbloser Feststoff erhalten.

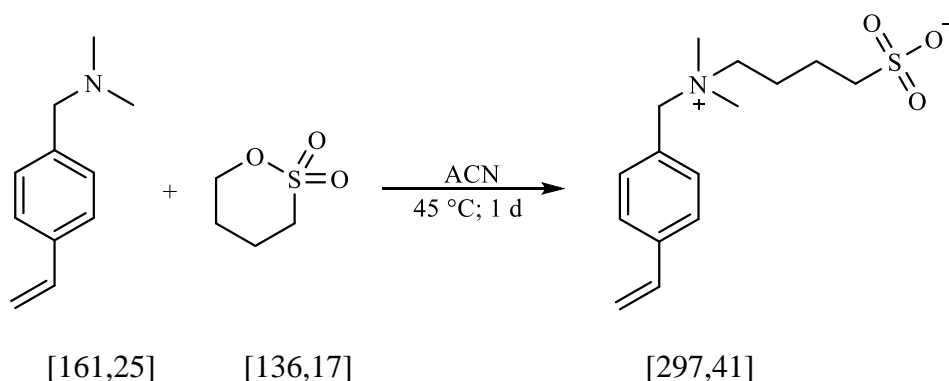
**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{D}_2\text{O}$ , 300 MHz):  $\delta = 7,69$  (d, 2H,  $\text{CH}_{\text{aromat}}$ ); 7,54 (d, 2H,  $\text{CH}_{\text{aromat}}$ ); 6,88 (dd, 1H,  $^3\text{J} = 10,62$ ;  $^3\text{J} = 17,73$ ;  $\text{CH}_{\text{olefin}}$ ); 6,00 (d, 1H,  $^3\text{J} = 17,73$ ;  $\text{CH}_{\text{trans}}$ ); 5,45 (d, 1H,  $^3\text{J} = 10,62$ ;  $\text{CH}_{\text{cis}}$ ); 4,53 (s, 2H,  $\text{CH}_{2,\text{benzyl}}$ ); 3,48 (m, 2H,  $\text{SCH}_2$ -); 3,13 (s, 6H, 2x - $\text{NCH}_3$ ); 2,99 (m, 2H, - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -); 2,34 (m, 2H, - $\text{CH}_2\text{N}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{D}_2\text{O}$ , 75 MHz):  $\delta = 139,85$  ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ); 135,77 ( $\text{CH}_2\text{CH}$ -); 133,24 (2C,  $\text{CH}_{\text{aromat}}$ ); 126,78 (2C,  $\text{CH}_{\text{aromat}}$ ); 126,33 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ); 116,36 ( $\text{CH}_2\text{CH}$ -); 67,96 (- $\text{CH}_{2,\text{benzyl}}$ ); 62,36 ( $\text{SCH}_2$ -); 49,62 (- $\text{NCH}_3$ ); 49,57 (- $\text{NCH}_3$ ); 47,38 (- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -); 18,33 (- $\text{CH}_2\text{N}$ ) ppm.

### 8.3.3. Darstellung von 4-Vinylbenzyltrimethylammoniumbutansulfonat

Die erste Stufe ist dieselbe wie zur Darstellung des Propansulfonats (s. Kap. 8.3.2).

#### Darstellung von 4-Vinylbenzyltrimethylammoniumbutansulfonat



Chemikalien	M [g/mol]	n [mol]	eq	m [g]	V [ml]
4-Vinylbenzyl- <i>N,N</i> -dimethylamin	161,25	0,024	1	3,86	
1,4-Butansulton ( $\rho = 1,34\text{ g/ml}$ )	136,17	0,024	1	3,26	2,43
Acetonitril					40

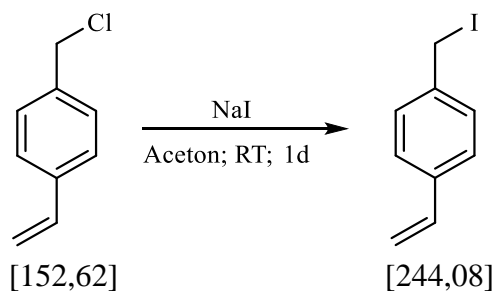
3,86 g 4-Vinylbenzyl-*N,N*-dimethylamin wurden in 40 ml Acetonitril vorgelegt. 2,4 ml 1,4-Butansulton wurden zugegeben und die Lösung unter Rühren auf 45°C erhitzt. Nach 2 d wurde die Reaktion beendet. Der weiße Niederschlag wurde abfiltriert und mit Acetonitril gewaschen. Nach Trocknung im Hochvakuum wurden 4,34 g (61 %, 15 mmol) als farbloser Feststoff erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{D}_2\text{O}$ , 300 MHz):  $\delta = 7,69$  (d, 2H,  $\text{CH}_{\text{aromat}}$ ); 7,54 (d, 2H,  $\text{CH}_{\text{aromat}}$ ); 6,89 (dd, 1H,  $^3\text{J} = 11,00$ ;  $^3\text{J} = 17,72$ ;  $\text{CH}_{\text{olefin}}$ ); 6,00 (d, 1H,  $^3\text{J} = 17,72$ ;  $\text{CH}_{\text{trans}}$ ); 5,47 (d, 1H,  $^3\text{J} = 11,00$ ;  $\text{CH}_{\text{cis}}$ ); 4,50 (s, 2H,  $\text{CH}_{2,\text{benzyl}}$ ); 3,36 (m, 2H,  $\text{SCH}_2$ -); 3,12 (s, 6H, 2x - $\text{NCH}_3$ ); 3,00 (m, 2H, - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -); 2,09 (m, 2H, - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -); 1,85 (m, 2H, - $\text{CH}_2\text{N}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{D}_2\text{O}$ , 75 MHz):  $\delta = 139,82$  ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ); 135,80 ( $\text{CH}_2\text{CH}$ -); 133,23 (2C,  $\text{CH}_{\text{aromat}}$ ); 126,79 (2C,  $\text{CH}_{\text{aromat}}$ ); 126,52 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ); 116,37 ( $\text{CH}_2\text{CH}$ -); 67,65 (- $\text{CH}_{2,\text{benzyl}}$ ); 63,50 ( $\text{SCH}_2$ -); 50,06 (- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -); 49,73 (2x - $\text{NCH}_3$ ); 21,21 (- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -); 21,08 (- $\text{CH}_2\text{N}$ ) ppm.

### 8.3.4. Darstellung von 1-Sulfonsäure-4-(trimethylammonium)-1-(4-vinylbenzyl)-propan

#### Darstellung von 4-Vinylbenzyljodid

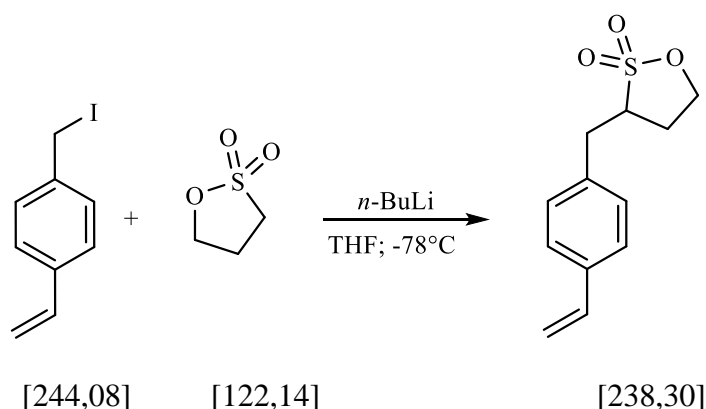


Chemikalien	M [g/mol]	n [mol]	eq	m [g]	V [ml]
4-Vinylbenzylchlorid 90 % ( $\rho = 1,083 \text{ g/ml}$ )	152,62	0,071	1		11,11
Natriumiodid	149,89	0,106	1,5	15,96	
Aceton					100

11,2 ml 4-VBC wurden in 100 ml Aceton gelöst und 16 g Natriumiodid wurden zugegeben. Die Reaktion wurde unter Lichtausschluss 72 h bei RT gerührt. Der Reaktionsabbruch erfolgte durch Zugabe von 100 ml Wasser. Das Produkt wurde mit Pentan (3 x 100 ml) extrahiert. Nachdem die organische Phase nochmals mit Wasser gewaschen wurde, wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reaktion erfolgte quantitativ.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta = 7,35$  (s, 4H, 4x  $\text{CH}_{\text{aromat}}$ ); 6,68 (dd, 1H,  $^3\text{J} = 10,77$ ;  $^3\text{J} = 17,62$ ;  $\text{CH}_{\text{olefin}}$ ); 5,77 (d, 1H,  $^3\text{J} = 17,62$ ;  $\text{CH}_{\text{trans}}$ ); 5,27 (d, 1H,  $^3\text{J} = 10,77$ ;  $\text{CH}_{\text{cis}}$ ); 4,46 (s, 2H,  $\text{CH}_{2,\text{benzyl}}$ ) ppm.

## Darstellung von 1-(Vinylbenzyl)-1,3-propansulton



Chemikalien	M [g/mol]	n [mol]	eq	m [g]	V [ml]
4-Vinylbenzylidiodid	244,08	0,038	1,0	9,2	
1,3-Propansulton ( $\rho = 1,392 \text{ g/ml}$ )	122,14	0,040	1,1	4,9	3,5
<i>n</i> -Butyllithium (2,5 M in Hexan)	65,65	0,045	1,2		18,0
THF					100

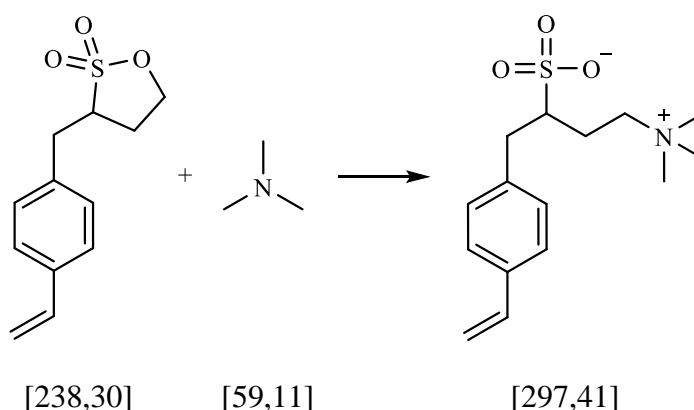
3,5 ml 1,3-Propansulton wurden in 100 ml THF vorgelegt und unter Argonatmosphäre auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. 18 ml *n*-Butyllithium wurden langsam zugegeben. Nach 40 Minuten starken Rührens der Reaktionslösung wurden 9,2 g 4-Vinylbenzylidiodid zugegeben. Die Reaktion wurde nach 2 Stunden auf  $0^\circ\text{C}$  erwärmt und durch Zugabe von 20 ml Wasser beendet. Die Reaktionslösung wurde filtriert und die Phasen getrennt. Die organische Phase wurde mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und das Lösungsmittel anschließend unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie aufgereinigt. Als Produkt wurden 2,3 g (9,7 mmol; 26 %) 1-(Vinylbenzyl)-1,3-propansulton in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

**R<sub>f</sub>-Wert** (Pen:DEE; 1:1 v/v): 0,167

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta = 7,38$  (d, 2H,  $^3J = 8,1 \text{ Hz}$ ;  $\text{CH}_{\text{aromat}}$ ); 7,19 (d, 2H,  $^3J = 8,1 \text{ Hz}$ ;  $\text{CH}_{\text{aromat}}$ ); 6,69 (dd, 1H,  $^3J = 10,82$ ;  $^3J = 17,59$ ;  $\text{CH}_{\text{olefin}}$ ); 5,74 (d, 1H,  $^3J = 17,59$ ;  $\text{CH}_{\text{trans}}$ ); 5,26 (d, 1H,  $^3J = 10,82$ ;  $\text{CH}_{\text{cis}}$ ); 4,36 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ ); 3,50 (m, 1H,  $\text{SCH}$ ); 3,37 (dd, 1H,  $\text{CH}_{2,\text{benzyl}}$ ); 2,87 (dd, 1H,  $\text{CH}_{2,\text{benzyl}}$ ); 2,50 (m, 1H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ); 2,34 (m, 1H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta = 137,01$  ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ); 136,32 ( $\text{CH}_2\text{CH-}$ ); 135,61 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ); 129,17 (2C,  $\text{CH}_{\text{aromat}}$ ); 126,91 (2C,  $\text{CH}_{\text{aromat}}$ ); 112,31 ( $\text{CH}_2\text{CH-}$ ); 66,92 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ); 54,59 ( $-\text{CHCH}_2, \text{benzyl}$ ); 34,42 ( $\text{CH}_2, \text{benzyl}$ ); 29,30 ( $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ ) ppm.

### Darstellung von 1-Sulfonsäure-4-(trimethylammonium)-1-(4-vinylbenzyl)-propan



Chemikalien	M [g/mol]	n [mol]	eq	m [g]	V [ml]
1-(Vinylbenzyl)-1,3-propansulton	238,30	0,0055	1,0	1,3	
Trimethylamin ( $\rho = 0,976$ g/ml; 40 % wt)	59,11	0,0119	2,2	1,8	
Acetonitril					50

1,3 g 1-(Vinylbenzyl)-1,3-propansulton wurden in 50 ml Acetonitril vorgelegt und 1,8 ml Trimethylamin zugegeben. Nach 24 Stunden unter Rühren bei 45°C wurde die Reaktion auf Raumtemperatur gebracht und für drei Tage bei -20°C verwahrt. Das ausgefallene Produkt wurde abfiltriert und mit Acetonitril gewaschen. Dem Filtrat wurden das Lösungsmittel und das überschüssige Trimethylamin unter vermindertem Druck entzogen. Als Produkt wurden 1,8 g (3,5 mmol; 61 %) 1-Sulfon-säure-4-(trimethylammonium)-1-(4-vinylbenzyl)-propan in Form eines farblosen Feststoffs gewonnen.

**$^1\text{H}$ -NMR** ( $\text{D}_2\text{O}$ , 300 MHz):  $\delta = 7,53$  (d, 2H,  $\text{CH}_{\text{aromat}}$ ); 7,37 (d, 2H,  $\text{CH}_{\text{aromat}}$ ); 6,81 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{olefin}}$ ); 5,87 (d, 1H,  $\text{CH}_2, \text{olefin}$ ); 5,34 (d, 1H,  $\text{CH}_2, \text{olefin}$ ); 3,53 (m, 1H,  $-\text{S}-\text{CH}-\text{CH}_2-$ ); 3,46 (m, 1H,  $\text{CH}_2, \text{benzyl}$ ); 3,19 (m, 1H,  $-\text{S}-\text{CH}-\text{CH}_2-$ ); 3,15 (m, 1H,  $-\text{S}-\text{CH}-\text{CH}_2-$ ).

CH<sub>2</sub>-); 3,00 (s, 9H, -N(-CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 2,80 (m, 1H, CH<sub>2,benzyl</sub>); 2,19 (m, 1H, -CH<sub>2</sub>-N-); 2,04 (m, 1H, -CH<sub>2</sub>-N-) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (D<sub>2</sub>O, 75 MHz): δ = 137,62 (2C, C<sub>quart</sub>); 136,33 (CH<sub>2</sub>CH); 129,75 (2C, CH<sub>aromat</sub>); 126,71 (2C, CH<sub>aromat</sub>); 114,38 (CH<sub>2</sub>-CH-); 64,31 (-CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 58,65 (-CH<sub>2,benzyl</sub>-CH-); 52,76 (3C, -N(-CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 35,50 (-CH<sub>2,benzyl</sub>-CH-); 22,55 (-CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

### Elementaranalyse:

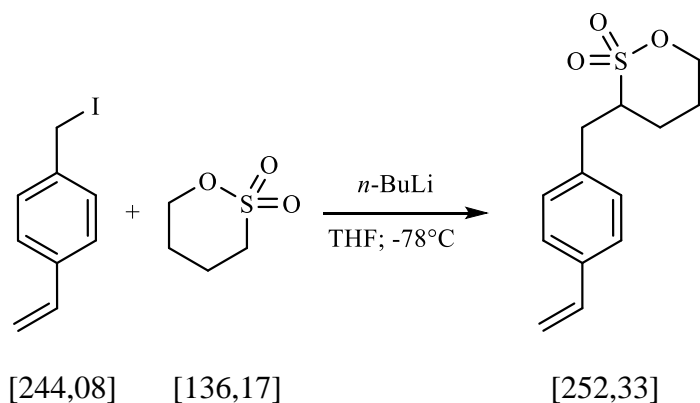
theoretisch	C: 60,58 %; H: 7,80 %; N: 4,71 %; O: 16,14 %; S: 10,78 %
gefunden	C: 59,19 %; H: 7,66 %; N: 4,67 %; O: 16,46 %; S: 9,79 %

<b>HR-ESI:</b>	theoretisch: 298,1471	gefunden: 298,1479
----------------	-----------------------	--------------------

### 8.3.5. Darstellung von 1-Sulfonsäure-5-(trimethylammonium)-1-(4-vinylbenzyl)-butan

Die erste Stufe ist dieselbe wie zur Darstellung des 1-Sulfonsäure-4-(trimethylammonium)-1-(4-vinylbenzyl)-propan (s. Kap. 8.3.4.).

#### Darstellung von 1-(Vinylbenzyl)-1,4-butansulton



Chemikalien	M [g/mol]	n [mol]	eq	m [g]	V [ml]
4-Vinylbenzyljodid	244,08	0,036	1,00	8,8	
1,4-Butansulton ( $\rho = 1,34$ g/ml)	136,17	0,037	1,03	5,1	3,8
<i>n</i> -Butyllithium (2,5 M in Hexan)	64,05	0,042	1,15		16,6
THF					100

3,8 ml 1,4-Butansulton wurden in 100 ml THF vorgelegt und auf  $-78^{\circ}\text{C}$  unter Argonatmosphäre gekühlt. 16,6 ml *n*-Butyllithium wurden langsam zugegeben. Nach 35 Minuten starken Rührens der Reaktionslösung wurden 8,8 g 4-Vinylbenzyljodid zugegeben. Die Reaktion wurde nach 2 Stunden auf  $0^{\circ}\text{C}$  erwärmt und durch Zugabe von 50 ml Wasser beendet. Der Reaktionslösung wurde Dichlormethan zugegeben und die Phasen getrennt. Die organische Phase wurde mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel anschließend unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie aufgereinigt. Als Produkt wurden 5,56 g (22 mmol; 61 %) 1-(Vinylbenzyl)-1,4-butansulton in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

**R<sub>f</sub>-Wert** (Pen:DEE; 1:1 v/v): 0,421

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  = 7,37 (d, 2H,  $^3J$  = 8,09 Hz;  $\text{CH}_{\text{aromat}}$ ); 7,15 (d, 2H,  $^3J$  = 8,09 Hz;  $\text{CH}_{\text{aromat}}$ ); 6,70 (dd, 1H,  $^3J$  = 10,95 Hz;  $^3J$  = 17,62 Hz;  $\text{CH}_{\text{olefin}}$ ); 5,74 (d, 1H,  $^3J$  = 17,62 Hz;  $\text{CH}_{\text{trans}}$ ); 5,25 (d, 1H,  $^3J$  = 10,95;  $\text{CH}_{\text{cis}}$ ); 4,56 (m, 1H,  $\text{OCH}_2$ ); 4,48 (m, 1H,  $\text{OCH}_2$ ); 3,50 (dd, 1H,  $\text{CH}_{2,\text{benzyl}}$ ); 3,26 (m, 1H,  $\text{SCH}$ ); 2,76 (dd, 1H,  $\text{CH}_{2,\text{benzyl}}$ ); 1,95 (m, 2H,  $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ); 1,80 (m, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$  = 136,84 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ); 136,35 ( $\text{CH}_2\text{CH-}$ ); 135,48 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ); 129,56 (2C,  $\text{CH}_{\text{aromat}}$ ); 126,80 (2C,  $\text{CH}_{\text{aromat}}$ ); 114,23 ( $\text{CH}_2\text{CH-}$ ); 73,83 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ); 60,73 ( $-\text{CHCH}_{2,\text{benzyl}}$ ); 33,88 ( $\text{CH}_{2,\text{benzyl}}$ ); 27,57 ( $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ); 24,13 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ) ppm.

### Kristallstrukturanalyse

Der Ring des Sultons liegt ungeordnet zwischen zwei Positionen vor, deren Verhältnis etwa 9:1 beträgt (s. Abb. 65).

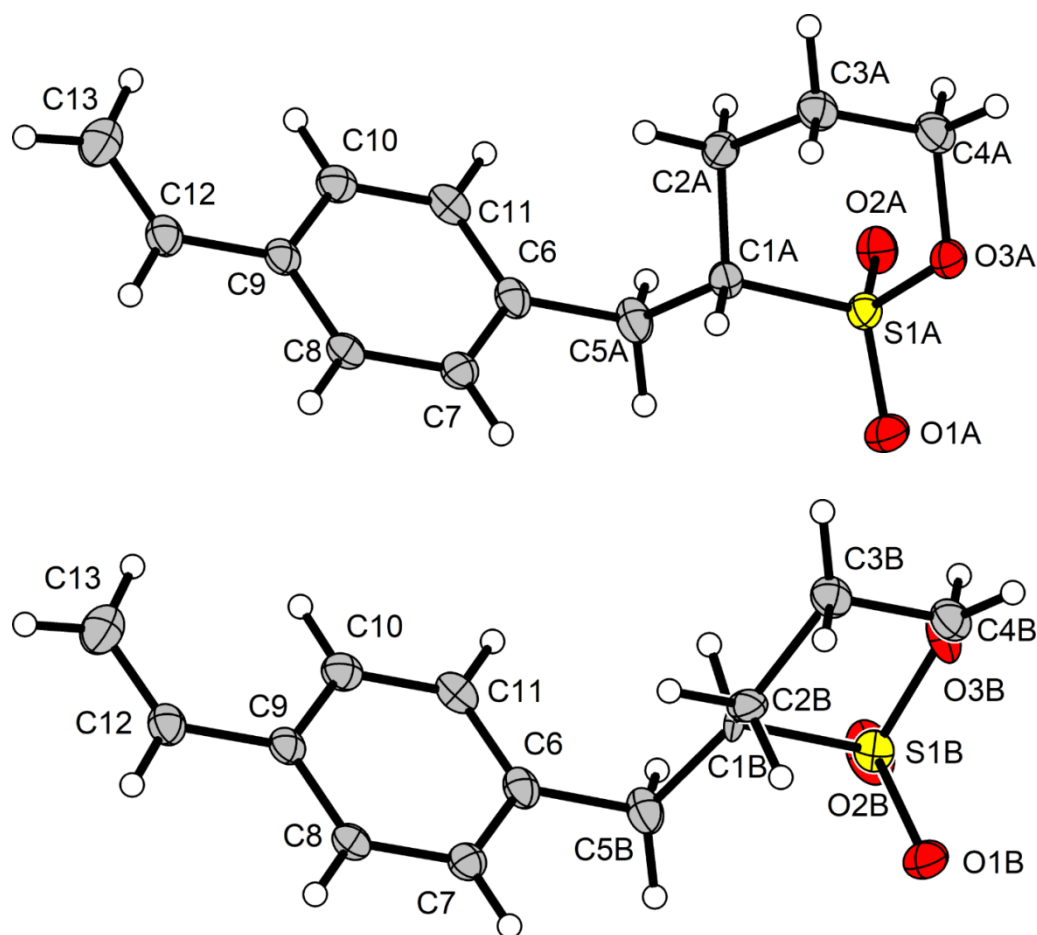


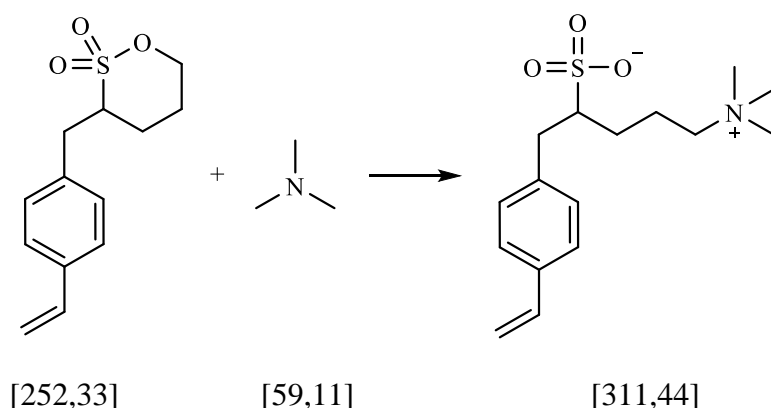
Abbildung 65: Erste (oben) und zweite (unten) ungeordnete Spezies des 1-(Vinylbenzyl)-1,4-butansultons. Verschiebungsellipsoide sind bei 100 K mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Die Wasserstoffe sind mit beliebigen Radien dargestellt.



Tabelle 29: Ausgewählte kristallographische Daten und Details der Strukturbestimmung.

Parameter	1-(Vinylbenzyl)-1,4-butansulton
Summenformel	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> S
Molare Masse / g·mol <sup>-1</sup>	252,32
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> (19)
<i>a</i> / Å	5,9438(3)
<i>b</i> / Å	8,6367(5)
<i>c</i> / Å	23,7395(12)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	1218,66(11)
<i>Z</i>	4
$\rho_{calc.}$ / g·cm <sup>-3</sup>	1,375
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0,259
Farbe	Farblos
Kristallhabitus	Block
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0,269 x 0,198 x 0,153
<i>T</i> / K	100
$\lambda$ / Å	0,71073 (Mo-K $\alpha$ )
$\theta$ Spanne / °	2,509 to 29,662
Spanne der MILLER Indizes	$-8 \leq h \leq 8$ $-11 \leq k \leq 11$ $-33 \leq l \leq 32$
Absorptionskorrektur	multi-scan und numerisch
<i>T</i> <sub>min</sub> , <i>T</i> <sub>max</sub>	0,9293, 1,0000
<i>R</i> <sub>int</sub> , <i>R</i> <sub><math>\sigma</math></sub>	0,0258, 0,0164
Vollständigkeit der Daten	0,998
Anzahl der gemessenen Reflexionen	28043
Anzahl der unabhängigen Reflexionen	3426
Anzahl der Parameter	205
Anzahl der Einschränkungen	0
<i>S</i> (alle Daten)	1,073
<i>R</i> ( <i>F</i> ) ( <i>I</i> ≥ 2σ( <i>I</i> ), alle Daten)	0,0267, 0,0283
<i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ) ( <i>I</i> ≥ 2σ( <i>I</i> ), alle Daten)	0,0655, 0,0665
Volumenanteil der 2. Zwillingskomponente	0,51(7)
Extinktionskoeffizient	0,0082(19)
$\Delta\rho_{max}$ , $\Delta\rho_{min}$ / e·Å <sup>-3</sup>	0,293, -0,240

## Darstellung von 1-Sulfonsäure-5-(trimethylammonium)-1-(4-vinylbenzyl)-butan



Chemikalien	M [g/mol]	n [mol]	eq	m [g]	V [ml]
1-(Vinylbenzyl)-1,4-butansultone	252,33	0,0035	1,0	0,88	
Trimethylamin ( $\rho = 0,976 \text{ g/ml}$ ; 40 % wt)	59,11	0,022	6,2		3,3
Acetonitril					80

0,88 g 1-(Vinylbenzyl)-1,4-butansultone wurden in 80 ml Acetonitril vorgelegt und 0,4 ml Trimethylamin zugegeben. Nach 22 Stunden unter Rühren bei 45°C wurde die Reaktion auf Raumtemperatur gebracht. Das Lösungsmittel und überschüssiges Trimethylamin wurden unter vermindertem Druck entfernt. Als Produkt wurden 1,10 g (3,5 mmol; quantitativ) 1-Sulfonsäure-4-(trimethylammonium)-1-(4-vinylbenzyl)-butan in Form eines farblosen Feststoffs gewonnen.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta = 7,52$  (d, 2H,  $^3J = 8,02 \text{ Hz}$ ;  $\text{CH}_{\text{aromat}}$ ); 7,36 (d, 2H,  $^3J = 8,02 \text{ Hz}$ ;  $\text{CH}_{\text{aromat}}$ ); 6,80 (dd, 1H,  $^3J = 10,95$ ;  $^3J = 17,72$ ;  $\text{CH}_{\text{olefin}}$ ); 5,85 (d, 1H,  $^3J = 17,72$ ;  $\text{CH}_{\text{trans}}$ ); 5,32 (d, 1H,  $^3J = 10,95$ ;  $\text{CH}_{\text{cis}}$ ); 3,42 (dd, 1H,  $\text{CH}_{2,\text{benzyl}}$ ); 3,03 (m, 3H,  $\text{OCH}_2$  &  $\text{SCH}$ ); 2,75 (dd, 1H,  $\text{CH}_{2,\text{benzyl}}$ ); 1,83 (m, 2H, je 1H von  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 1,59 (m, 2H, je 1H von  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta = 138,42$  ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ); 136,27 (1C,  $\text{CH}_2\text{CH-}$ ); 136,12 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ); 129,74 (2C,  $\text{CH}_{\text{aromat}}$ ); 126,53 (2C,  $\text{CH}_{\text{aromat}}$ ); 114,19 (1C,  $\text{CH}_2\text{CH-}$ ); 65,87 (1C,  $-\text{CH}_2\text{N-}$ ); 60,54 (1C,  $-\text{CHCH}_{2,\text{benzyl}}$ ); 52,76 (3C,  $\text{NCH}_3$ ); 35,88 (1C,  $\text{CH}_{2,\text{benzyl}}$ ); 25,65 (1C,  $-\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ ); 20,38 (1C,  $-\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ ) ppm.

**Elementaranalyse:**

theoretisch	C: 61,71 %; H: 8,09 %; N: 4,50 %; O: 15,41 %; S: 10,29 %
gefunden	C: 60,66 %; H: 8,15 %; N: 4,43 %; O: 16,46 %; S: 9,41 %

<b>HR-ESI:</b>	theoretisch:	334,1458	gefunden:	334,1445
----------------	--------------	----------	-----------	----------

## 8.4. Verwendete Trägermaterialien

In den Tabellen 30 und 31 sind die verwendeten Trägermaterialien, die Monomere auf denen sie basieren und ihre Partikeleigenschaften, sofern bekannt, aufgelistet.

Tabelle 30: Eigenschaften verwendeter Trägermaterialien I.

Bezeichnung	Monomere	Partikeleigenschaften
LMP088	DVB	Partikelgröße: 4,33 µm
	EVB	Polydispersität: 1,011
	VBC	Cl-Gehalt: 433 µmol/g
LMP203	DVB	Partikelgröße: 4,50 µm
	EVB	Polydispersität: 1,005
	VBC	Cl-Gehalt: 461 µmol/g
LMP204	DVB	Partikelgröße: 4,48 µm
	EVB	Polydispersität: 1,003
	VBC	Cl-Gehalt: 399 µmol/g
LMP108	DVB	Partikelgröße: 4,36 µm
	EVB	Polydispersität: 1,002

Tabelle 31: Eigenschaften verwendeter Trägermaterialien II.

Bezeichnung	Monomere	Partikeleigenschaften
LMP145	Butandioldimethacrylat	Partikelgröße: 4,93 µm
	BIEM	Polydispersität: 1,004
		Br-Gehalt: 86 µmol/g
LMP146	Butandioldimethacrylat	Partikelgröße: 5,17 µm
	BIEM	Polydispersität: 1,012
		Br-Gehalt: 352 µmol/g
LMP074	Butandioldimethacrylat	Partikelgröße: 5,03 µm
	2-(2-Brompropanoxy)- ethylmethacrylat	Polydispersität: 1,001
		Br-Gehalt: 90 µmol/g
LMP189	Butandioldimethacrylat	Partikelgröße: 5,01 µm
		Polydispersität: 1,002

In den Tabellen 32 und 33 sind die Trägermaterialien den jeweiligen Materialbezeichnungen zugeordnet.

Tabelle 32: Verwendete Trägermaterialien I.

Materialbezeichnung	Trägermaterial	Synonym
C-SB3-1192/671	LMP088	
C-[O]-246/0	LMP088	C-[O]-246/0-PMDETA C-[O]-246/0-VBC433
C-[O]-357/0-CuBr	LMP088	
C-SB3-439/329-BiPy	LMP088	
C-[O]-107/0-BiPy	LMP088	
C-SB3-1253/1028-TPMA	LMP088	
C-[O]-132/0-TPMA	LMP088	
C-SB3-1249/753-PMDETA	LMP088	C-SB3-1249/753-VBC433
C-[O]-246/0-PMDETA	LMP088	C-[O]-246/0 C-[O]-246/0-VBC433
C-SB3-1303/1011-Me <sub>6</sub> TREN	LMP088	
C-[O]-253/0-Me <sub>6</sub> TREN	LMP088	
M-SB3-985/839-BPEM90	LMP074	
M-[O]-0/0-BPEM90	LMP074	
M-SB3-746/469-BIEM86	LMP145	
M-[O]-114/0-BIEM86	LMP145	
M-SB3-1602/1254-BIEM352	LMP146	
M-[O]-103/0-BIEM352	LMP146	
C-SB3-1249/753-VBC433	LMP088	C-SB3-1249/753-PMDETA
C-[O]-246/0-VBC433	LMP088	C-[O]-246/0 C-[O]-246/0-PMDETA
M-SB3-689/468-[O]	LMP189	
C-Epox	LMP088	
C-Dihydrox	LMP204	
C-Hydbor	LMP088	
D-Epox	LMP108	
D-Dihydrox	LMP108	

Tabelle 33: Verwendete Trägermaterialien II.

<b>Materialbezeichnung</b>	<b>Trägermaterial</b>	<b>Synonym</b>
C-SB3-1395/1011-Epoxy	LMP088	
D-SB3-1417/1004-Epoxy	LMP108	
C-SB3-981/611-Dihydroxy	LMP204	
D-SB3-450/47-Dihydroxy	LMP108	
D-SB3-310/95	LMP108	
C-SB3-1203/915	LMP088	
C-SB3-1635/1354	LMP088	
C-SB3-1600	LMP203	
C-SB3-1350	LMP203	
C-SB3-1150	LMP203	
C-SB3-650	LMP203	C-SB3-500S
C-SB3-300	LMP203	
D-SB3-350S	LMP108	
C-SB3-500S	LMP203	C-SB3-650
O-SB3-450S	LMP204	
SB3	LMP203	
SB4	LMP204	
iSB3	LMP203	
iSB4	LMP204	
MM	LMP203	
Sulfonsäure	LMP204	
TMA	LMP204	

## 8.5. Bestimmung des Initiatorgehalts

Um für unterschiedliche Trägermaterialien vergleichbare Reaktionsbedingungen und Stöchiometrien zu gewährleisten, mussten zuvor die Initiatorgehalte der Trägermaterialien bestimmt werden.

### 8.5.1. Chloridbestimmung

In Poly-DVB/EVB-Material wurde während der Synthese VBC als Initiator einpolymerisiert. Um den Chloridgehalt der Trägermaterialien zu ermitteln, wurden ca. 20 mg des Polymers nach SCHÖNIGER durch die Serviceabteilung Elementanalytik der Philipps- Universität Marburg aufgeschlossen.<sup>[134]</sup> Zur besseren Verbrennung wurde Ethylenglycol eingesetzt. Das Polymer wurde in eine Gelatine kapsel eingewogen, diese über etwa 5 ml einmolarer Natronlauge in O<sub>2</sub>-Atmosphäre verbrannt und die resultierende Lösung anschließend auf 100 ml aufgefüllt.

Diese Lösung wurde über einen Spritzenfilter direkt in Proben vials für die ionenchromatographische Analyse überführt. Als Anionenaustauscher wurde eine hochkapazitive Säule mit TMA-Austauscherfunktionalität verwendet. Desweiteren wurde ein Natriumcarbonateluent und suppressierte Leitfähigkeitsdetektion genutzt. Die Kalibration erfolgte unter Verwendung von Natriumchloridstandardlösungen. Die Integration wurde mithilfe der Software MagIC.net der Firma Metrohm durchgeführt. Die ermittelten Chloridgehalte der Dreifachbestimmungen sind in Tabelle 30 des Kapitels Verwendete Trägermaterialien aufgelistet.

### 8.5.2. Bromidbestimmung

Für die Trägermaterialien auf Polymethacrylatbasis wurden bromhaltige Initiatoren verwendet. Der Aufschluss des Polymers erfolgte analog zu der Chloridbestimmung nach SCHÖNIGER (s. Kap. 8.5.1.). Die Quantifizierung des Bromgehalts der gefilterten Probenlösungen erfolgte mittels ICP-MS. Die Messungen wurden von F. BÖNISCH unter Verwendung eines internen Standards, unter Einbeziehung des Rauschens im Heliummodus bei einem m/z-Verhältnis von 79 durchgeführt. Zur Auswertung wurde die Software MassHunter der Firma Agilent verwendet.

Der Bromgehalt des Trägermaterials  $X_{Br/Poly}$  wurde über die Bromkonzentration der Probenlösungen  $c_{Br}$  mittels Formel 19 berechnet.

$$\frac{c_{Br} \times 0,1l}{1000} \div M_{Br} \div \left( \frac{m_{Poly}}{1000} \right) = X_{Br/Poly} \quad 19$$

Die ermittelten Bromgehalte der Dreifachbestimmungen sind in Tabelle 31 des Kapitels Verwendete Trägermaterialien aufgelistet.

## 8.6. Bestimmung der Doppelbindungsmenge

Die relative Änderung des Doppelbindungsgehalts der Trägermaterialien infolge der Funktionalisierung wurde mittels IR bestimmt. Nach BARTHOLIN *et al.* wurde hierfür die Transmission  $T$  der Bande bei einer Wellenzahl von  $989 \text{ cm}^{-1}$  verwendet.<sup>[135]</sup> Der Wert für die Grundtransmission  $T_0$  wurde dem Bereich neben der für die vinyllischen Doppelbindungen charakteristischen Bande entnommen. In Anlehnung an das LAMBERT-BEER'sche Gesetz ergibt sich für den Prozentsatz an umgesetzten Doppelbindungen  $DB\%$  die folgende Formel 20.<sup>[20]</sup>

$$DB\% = \left( 1 - \frac{\log\left(\frac{T_{0,funktionalisiert}}{T_{funktionalisiert}}\right)}{\log\left(\frac{T_{0,unfunktionalisiert}}{T_{unfunktionalisiert}}\right)} \right) \cdot 100 \quad 20$$

Die gewaschenen und getrockneten Polymere wurden direkt vermessen, wobei der Anpressdruck der UATR-Einheit vergleichbar gehalten wurde. Voraussetzung für diese Berechnung ist, dass die Volumenzunahme der Partikel infolge der Funktionalisierung keinen signifikanten Einfluss auf das Transmissionsverhältnis hat.



## 8.7. Herstellung der Austauschermaterialien

Die Trägermaterialien wurden mittels UGELSTAD-Synthese von L. BOHRA dargestellt. Ausgangsmaterial dieses Saatverfahrens bildet ein hochmonodisperser Saatlatex. Zunächst wird der Saatlatex auf das zwei- bis sechsfache des Ursprungsvolumens vorgequollen. Hierfür wird eine Emulsion aus wasserlöslichem Transportmittel (Aceton), Initiator (Dioctanoylperoxid) und Emulgator (Natriumdodecylsulfat) verwendet. Im Hauptquellschritt wird das Monomer in den vorgequollenen Saatlatex aufgenommen und durch Temperaturerhöhung die Polymerisation gestartet. Am Ende der Reaktion werden die monodispersen, porösen Polymerpartikel durch Filtration vom Reaktionsmedium getrennt und aufgereinigt. Das resultierende Trägermaterial wird bei 60°C getrocknet.<sup>[143]</sup>

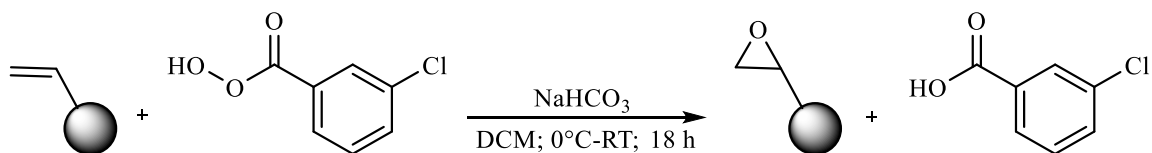
Die in dieser Arbeit verwendeten Trägermaterialien basierten meist auf dem Monomer Divinylbenzol. Der Initiator VBC ersetzt in den betreffenden Synthesen anteilig das DVB. Die Methacrylatträgermaterialien wurden analog dargestellt.

Im Folgenden sind die Modifikationen und Funktionalisierungen des Trägermaterials beschrieben. Die aufgelisteten Stoffmengen der Trägermaterialien beziehen sich jeweils auf die im Rahmen der Reaktion adressierte Funktionalität.

### 8.7.1. Modifikationen des Trägermaterials

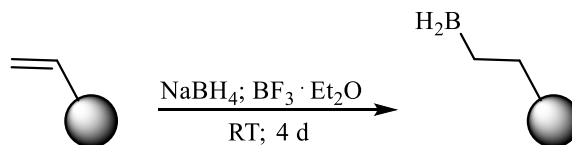
Zur Unterdrückung unerwünschter Nebenreaktionen wurden unterschiedliche Modifikationen des Trägermaterials durchgeführt.

#### Epoxidierung mittels mCPBA<sup>[173]</sup>



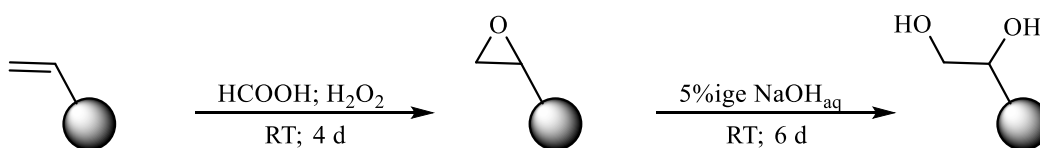
Chemikalien	M [g/mol]	n [mmol]	eq	m [g]	V [ml]
DVB/EVB-VBC 2 % (LMP088)		1,2	1	2	
mCPBA ( $\geq 77$ %)	172,57	4,8	4	1,08	
NaHCO <sub>3</sub>	84,01	4,8	4	0,41	
DCM					50

2 g Poly-DVB/EVB mit 2% VBC-Anteil der Charge LMP088 (1,2 mmol Doppelbindungen; 1 eq) wurde mit 0,41 g (4,8 mmol; 4 eq) NaHCO<sub>3</sub> in 30 ml DCM suspendiert. Bei 0°C wurden 1,08 g (4,8 mmol; 4 eq) in 20 ml DCM gelöstes mCPBA zugetropft und nach 2 Stunden unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Nach weiteren 18 Stunden wurde die Reaktion durch Zugabe von 30 ml 3 %iger Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung beendet. Das Polymer wurde abfiltriert und mit EtOH, Aceton und Wasser gewaschen. Die Reaktion verläuft quantitativ.

**Reduzierung mittels Borhydrid<sup>[174]</sup>**

Chemikalien	M [g/mol]	n [mmol]	eq	m [g]	V [ml]
DVB/EVB-VBC 2 % (LMP088)		1,2	1	2	
$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ $\rho = 1,12 \frac{\text{g}}{\text{ml}}$	141,93	0,9	0,75	0,128	0,114
$\text{NaBH}_4$	37,83	1,8	1,5	0,068	
THF					25

2 g Poly-DVB/EVB mit 2 % VBC-Anteil der Charge LMP088 (1,2 mmol Doppelbindungen; 1 eq) wurden mit 68 mg (1,8 mmol; 1,5 eq)  $\text{NaBH}_4$  unter Ar-Atmosphäre vorgelegt und in 25 ml THF suspendiert. 0,12 ml (0,9 mmol; 0,75 eq)  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  wurden über ein Septum zugetropft. Nach 3 d Rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktion mittels der Zugabe von 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$  bei 0°C beendet. Das Polymer wurde abfiltriert und mit EtOH, Aceton und Wasser gewaschen. 52,7 % der Doppelbindungen wurden umgesetzt.

**Bishydroxylierung**

Chemikalien	M [g/mol]	n [mmol]	eq	m [g]	V [ml]
DVB/EVB-VBC 2 % (LMP088)		1,2	1	2	
Ameisensäure $\rho = 1,22 \frac{\text{g}}{\text{ml}}$	46,03	379	330	18,3	15
$\text{H}_2\text{O}_2$	34,02	12,6	10,5		1,29
$\text{NaOH}$ 5 % <sub>aq</sub>					36

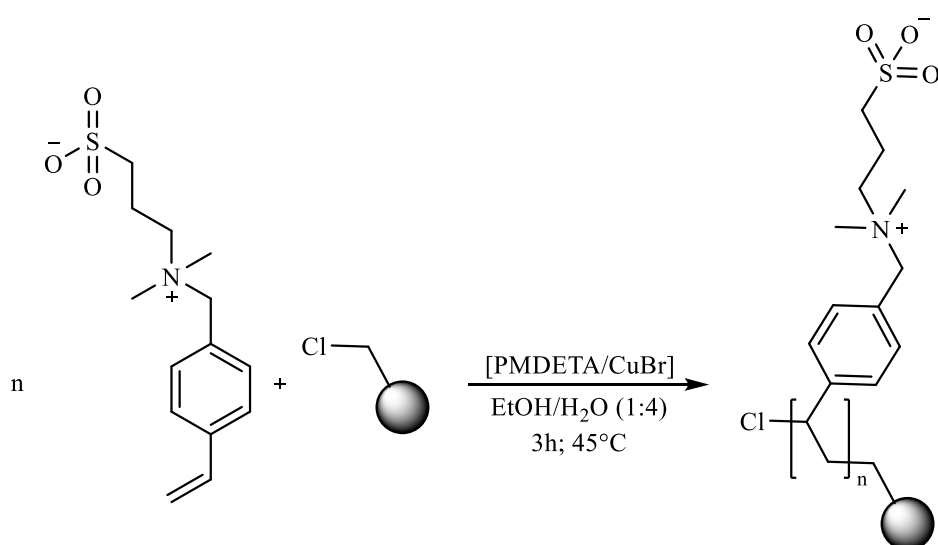
2 g Poly-DVB/EVB mit 2 % VBC-Anteil der Charge LMP088 (1,2 mmol Doppelbindungen, 1 eq) wurden in 15 ml Ameisensäure suspendiert und 1,29 ml (12,6 mmol; 10,5 eq)  $\text{H}_2\text{O}_2$  zugegeben. Die Reaktion wurde im Wasserbad bei Raumtemperatur mit Druckausgleich durchgeführt. Nach 4 d wurden der Reaktionssuspension 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$  zugegeben. Diese Suspension wurde in 150 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gegeben, 15 min im Ultraschallbad behandelt und abfiltriert.

Das Polymer wurde in 10 ml DMSO suspendiert und 36 ml 5 %ige  $\text{NaOH}_{\text{aq}}$  zugegeben. Nach 6 d unter Rühren bei Raumtemperatur wurde das Polymer abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Die Reaktion verläuft quantitativ.

### 8.7.2. Funktionalisierungen

Für die unterschiedlichen Syntheserouten wird beispielhaft eine Reaktionsvorschrift gezeigt. Das Zustandekommen der Stöchiometrien und Arbeitsabläufe ist in Kapitel 4.5 erläutert.

#### Funktionalisierung zu Beginn der Forschungsarbeit (Syntheseroute A)<sup>[18]</sup>

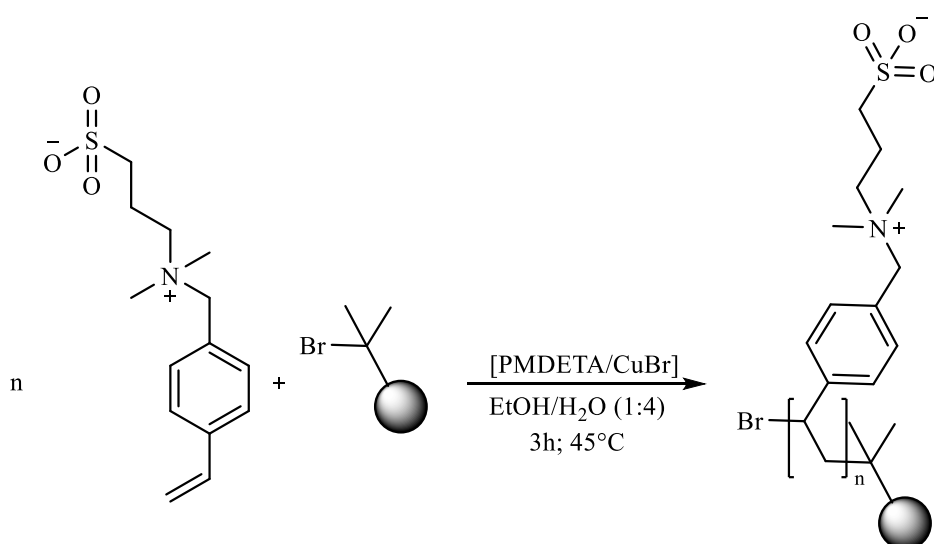


Chemikalien	M [g/mol]	n [mmol]	eq	m [g]	V [ml]
DVB/EVB-VBC 0,2 (LMP060)		0,25	1	2	
SB3-Monomer	283,4	3	12	0,85	
PMDETA $\rho = 0,83 \frac{g}{ml}$	173,3	0,120	0,48		0,0251
CuBr	143,5	0,090	0,38	0,013	
EtOH					2
H <sub>2</sub> O					8

2,05 g Poly-DVB/EVB mit 0,2 % VBC-Anteil der Charge LMP060 (0,25 mmol Chlorid; 1 eq) wurden mit 850 mg SB3-Monomer und 25,1  $\mu$ l (120  $\mu$ mol; 0,48 eq) PMDETA in 8 ml H<sub>2</sub>O und 2 ml EtOH suspendiert. Nach dreifachem Ausfrieren wurden 13 mg (90  $\mu$ mol; 0,38 eq) CuBr zugegeben und unter Rühren sowie Ar- Atmosphäre auf 45°C erhitzt. Nach 3 h wurde die Reaktion durch Zugabe von 70 ml NaAc-Lösung ( $c = 0,1 \frac{mol}{l}$ )

beendet. Das Polymer wurde abfiltriert und mit jeweils 1 l HCl ( $c = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ ), 1 l EtOH/Aceton/H<sub>2</sub>O (1:1:1; v:v:v) und 0,5 l H<sub>2</sub>O gewaschen.

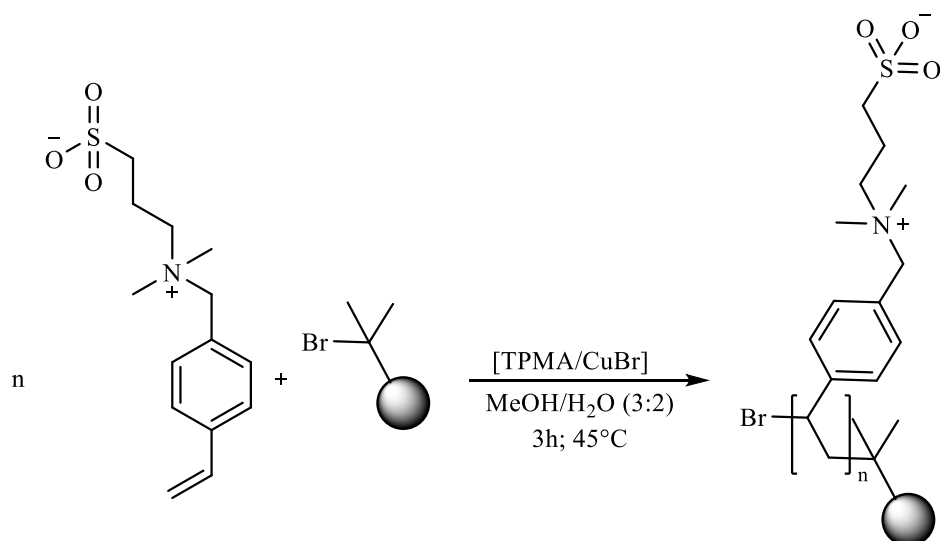
### Funktionalisierung nach Analyse des Initiatorgehalts (Syntheseroute B)



Chemikalien	M [g/mol]	n [mmol]	eq	m [g]	V [ml]
Polymethacrylat (LMP145)		0,171	1	2	
SB3-Monomer	283,4	1,71	10	0,48	
PMDETA $\rho = 0,83 \frac{\text{g}}{\text{ml}}$	173,3	0,227	1,33		0,0474
CuBr	143,5	0,171	1	0,0245	
EtOH					2
H <sub>2</sub> O					8

2,00 g Polymethacrylat der Charge LMP145 (171  $\mu\text{mol}$  Bromid; 1 eq) wurden mit 480 mg (1,71 mmol; 10 eq) SB3-Monomer und 47,4  $\mu\text{l}$  PMDETA (227  $\mu\text{mol}$ ; 1,33 eq) in 2 ml EtOH und 8 ml H<sub>2</sub>O suspendiert. Nach dreifachem Ausfrieren wurden 23,6 mg (164  $\mu\text{mol}$ ; 0,96 eq) zugegeben und unter Rühren sowie Ar-Atmosphäre auf 45°C erhitzt. Nach 3 h wurde die Reaktion durch Zugabe von 70 ml NaOAc-Lösung ( $c = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ ) beendet. Das Polymer wurde abfiltriert und mit jeweils 1 l HCl ( $c = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ ), 1 l EtOH/Aceton/H<sub>2</sub>O (1:1:1; v:v:v) und 0,5 l H<sub>2</sub>O gewaschen.

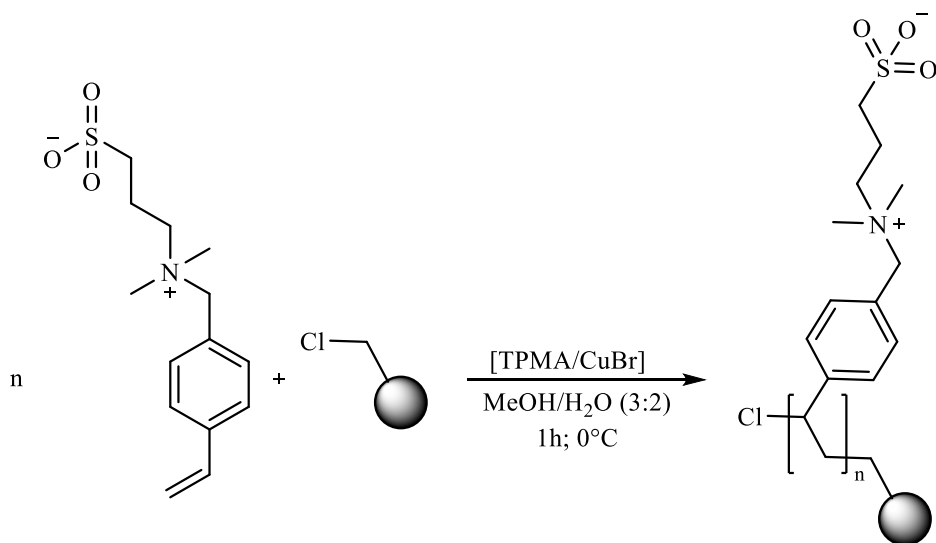
## Funktionalisierung nach Umstellung auf den Liganden TPMA (Syntheseroute C)



Chemikalien	M [g/mol]	n [mmol]	eq	m [g]	V [ml]
Polymethacrylat (LMP190)		0,709	1	2	
SB3-Monomer	283,4	7,09	10	2,02	
TPMA	290,4	0,709	1	0,206	
CuBr	143,5	0,709	1	0,102	
MeOH					6
H <sub>2</sub> O					4

2,00 g hydrophiles Polymethacrylat der Charge LMP\_190 (709  $\mu\text{mol}$  Bromid; 1 eq) wurden drei Vakuum-Argon-Zyklen unterzogen. Ebenso wurde mit 205 mg (706  $\mu\text{mol}$ ; 1 eq) TPMA und 102 mg (709  $\mu\text{mol}$ ; 1 eq) CuBr verfahren. 2,02 g (7,09 mmol; 10 eq) SB3-Monomer wurden in 6 ml MeOH und 4 ml H<sub>2</sub>O gelöst und entgast. Die Monomerlösung wurde dem Katalysatorsystem zugegeben und 25 Minuten gerührt. Die resultierende Lösung wurde dem Polymethacrylat zugegeben und unter Argonatmosphäre auf 45°C erhitzt. Nach 2 h Reaktionszeit wurde die Reaktion durch Luftsauerstoff abgebrochen. Das Polymer wurde abfiltriert und in einer Lösung aus Aceton und H<sub>2</sub>O (1:1; v/v) 15 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Anschließend wurde das Polymer mit Aceton, H<sub>2</sub>O und 0,1 M HCl gewaschen.

## Funktionalisierung nach Anpassung der Bedingungen (Syntheseroute D)



Chemikalien	M [g/mol]	n [mmol]	eq	m [g]	V [ml]
DVB/EVB-VBC 2 (LMP203)		0,7	1	2	
SB3-Monomer	283,4	3,5	5	0,992	
TPMA	290,4	0,7	1	0,203	
CuBr	143,5	0,7	1	0,100	
MeOH					6
H <sub>2</sub> O					4

2,00 g Poly-DVB/EVB-VBC 2 der Charge LMP\_203 (700  $\mu\text{mol}$ ; 1 eq) wurden mit 993 mg SB3-Monomer (3,5 mmol; 5 eq) drei Vakuum-Argon-Zyklen unterzogen. Ebenso wurde mit 203 mg TPMA (700  $\mu\text{mol}$ ; 1 eq) und 100 mg CuBr (700  $\mu\text{mol}$ ; 1 eq) verfahren. Das Lösungsmittel bestehend aus 6 ml MeOH und 4 ml H<sub>2</sub>O wurde entgast und dem Katalysatorsystem zugegeben. Nach 20 min Rühren bei 0°C wurde die Lösung dem eisgekühlten Polymer zugegeben. Nach 1 h Reaktionszeit wurde die Reaktion durch Luftsauerstoff abgebrochen. Das Polymer wurde abfiltriert und in einer Lösung aus Aceton und H<sub>2</sub>O (1:1; v/v) 15 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Anschließend wurde das Polymer mit Aceton, H<sub>2</sub>O und 0,1 M HCl gewaschen.



### 8.7.3. Variationen der Vorschrift

#### *Lösungsmittel*

Bei Variation der Monomermenge wurde die Lösungsmittelmenge gleich gehalten, ebenso bei abweichenden Initiatorgehalten des Trägermaterials. Lediglich bei Verwendung einer abweichenden Menge Trägermaterial wurde die Lösungsmittelmenge angepasst, um den Benetzungsgrad vergleichbar zu halten.

Für die Variation des Salzgehalts der Reaktionslösung wurde Syntheseroute D verwendet und die jeweilige Menge NaBr wurde vor dem Entgasen im Lösungsmittel gelöst.

#### *Monomere*

Abgesehen von dem iSB4-Monomer wurden die obigen Vorschriften analog für alle anderen Monomere verwendet. Das iSB4-Monomer wurde unter Ar-Atmosphäre in der Hälfte des Lösungsmittels vorgelöst und dann zum Trägermaterial gegeben. Das weitere Vorgehen entspricht auch hier Syntheseroute D.

#### *Temperatur*

Für die Temperaturvariation wurde nach Syntheseroute D unter Anpassung der Temperaturen gearbeitet. Des Weiteren wurde die Reaktionszeit für alle Experimente auf eine Minute verkürzt.

#### *Liganden*

Im Rahmen der Ligandvariation wurden die Liganden BiPy, TPMA und Me<sub>6</sub>TREN nach Syntheseroute C verwendet. Unter Verwendung von BiPy wurden zwei Äquivalente Ligand eingesetzt.

### 8.7.4. Nomenklatur der untersuchten Materialien

Bei der Benennung der untersuchten Materialien wurde darauf geachtet, für das jeweilige Experiment relevante Informationen in den Namen mit einzubeziehen. So setzen sich die Materialnamen in Kapitel 4 aus Kürzeln für Trägermaterial, Monomer, Kapazität und zusätzlichen Hinweisen zusammen. Der erste Buchstabe in der Materialbezeichnung gibt Aufschluss über das basierende Trägermaterial (D: Poly-DVB/EVB; M: Polymethacrylat; C: Poly-DVB/EVB-VBC; O: Poly-DVB/EVB-VBC mit dihydroxylierten Doppelbindungen). Der Mitte der Bezeichnung sind die verwendeten Monomere sowie die Kapazität zu entnehmen. Die Kapazität ist entweder im Verhältnis N/S oder als Stickstoffgehalt angegeben. Wird sich auf den Schwefelgehalt bezogen ist dies mit dem Kürzel „S“ gekennzeichnet. Am Ende der Bezeichnung findet sich ein Hinweis auf die in dem jeweiligen Kontext untersuchten Unterschiede. So zum Beispiel der verwendete Ligand im Rahmen der Ligandvariation oder der Initiatorgehalt des Trägermaterials.

D            -        SB3        -        500/600        -        TPMA  
 Trägermaterial - Monomer - Kapazität N/S - Zusatzinformation

In Kapitel 6 beschränkt sich die Materialbezeichnung auf die verwendeten Monomere.

Tabelle 34: Elementanalytische Daten und Bezeichnungen der untersuchten Materialien.

Materialbezeichnung	N		S	
	/%	/ $\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$	/%	/ $\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$
SB3	1,295	924	2,70	842
SB4	1,475	1053	2,82	879
iSB3	1,385	989	2,61	813
iSB4	0,76	542	1,07	335
<i>mixed mode</i>	1,505	1074	2,917	910
Sulfonsäure	0,28	200	0,138	43
TMA	0,283	202	0	0

## 8.7.5. Nebenreaktionsanalyse

Chemikalien	M [g/mol]	n [mmol]	eq	m [g]	V [ml]
VBC 90 %	152,62	2,4	1		0,5
PMDETA $\rho = 0,83 \frac{g}{ml}$	173,3	2,4	1		0,376
MeOH					6
H <sub>2</sub> O					4

376  $\mu$ l PMDETA (2,4 mmol; 1 eq) wurden zu 0,5 ml VBC (2,4 mmol; 1 eq) in 6 ml MeOH und 4 ml H<sub>2</sub>O gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 1 h bei 45°C gerührt und anschließend mit Pentan gewaschen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und 620 mg Rohprodukt erhalten.

Chemikalien	M [g/mol]	n [mmol]	eq	m [g]	V [ml]
VBC 90 %	152,62	2,4	1		0,5
TPMA	290,36	2,4	1	0,697	
MeOH					6
H <sub>2</sub> O					4

697 mg TPMA (2,4 mmol; 1 eq) wurden zu 0,5 ml VBC (2,4 mmol; 1 eq) in 6 ml MeOH und 4 ml H<sub>2</sub>O gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 1 h bei 45°C gerührt und anschließend mit Pentan gewaschen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und 250 mg Rohprodukt erhalten.

## 8.8. Packen der Trennsäulen

Die verwendeten Säulenkörper der Dimension  $4\text{ mm} \times 10\text{ mm}$  bestehen aus Polyetheretherketon (PEEK). Zu Beginn des Packprozesses wird das Slurry vorbereitet, indem etwa 1,5 g des homogenen Säulenmaterials mit Packeluent auf circa 25 g aufgefüllt und mittels Ultraschall mindestens 10 Minuten homogenisiert wird. Währenddessen wird die Packapparatur (Aufbau s. Abb. 66) mit 100 ml Packeluent gespült und bei 300 bar auf Dichtigkeit getestet. Nach unterem Verschluss der Apparatur wird das Vorratsgefäß mittels einer Spritze entleert. Das Pumpenventil wird geschlossen und 500 bar Vordruck werden eingestellt. Das Slurry wird schwenkend zur Apparatur befördert und ohne Lufteinschlüsse eingefüllt. Anschließend wird das Vorratsgefäß mit Packeluenten soweit gefüllt, bis ein überstehender Meniskus zu sehen ist. Die Apparatur wird zügig geschlossen und das Ventil geöffnet. Nach erneuter Kontrolle auf die Dichtigkeit der Apparatur wird der eingestellte Druck nachgeregelt. Sobald 300 ml Packeluent die Apparatur durchflossen haben, wird die Pumpe ausgestellt. Nach mindestens 30 Minuten, der Druck sollte auf 0 bar gesunken sein, wird die Säule von der Apparatur getrennt, überschüssiges Material entfernt und beide Seiten mit Teflonfritte, Dichtung, Konus, Schraubkappe, sowie Stopfen verschlossen. Die Apparatur wird auseinandergebaut, gereinigt und mit destilliertem Wasser gespült.

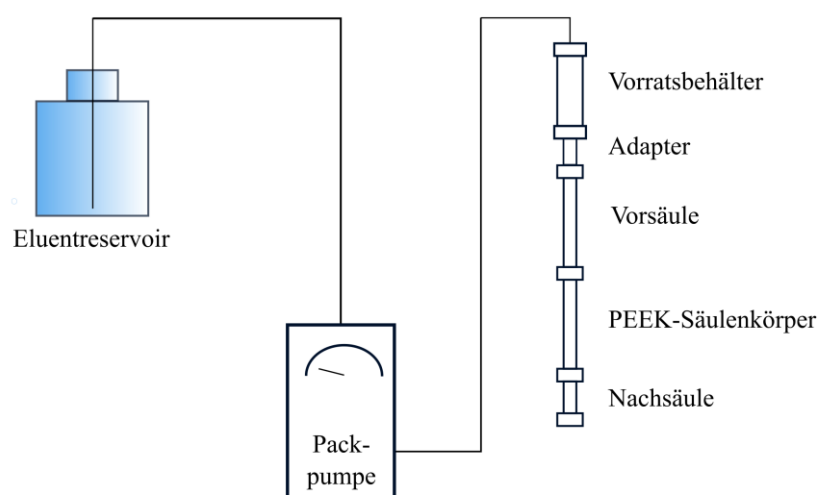


Abbildung 66: Schematischer Aufbau einer Packapparatur.

## 8.9. Ansetzen der Lösungen und Auswertung der Daten

### *Eluenten*

Die  $\text{HNO}_3$ -Eluenten wurden volumetrisch angesetzt. Die entsprechende Menge konzentrierte Salpetersäure wurde hierfür in Reinstwasser gelöst. Ebenso wurde die Schwefelsäure für den Regeneranten des Suppressors angesetzt. Die Natriumacetat-eluenten wurden gravimetrisch angesetzt. Die entsprechende Menge Salz wurde abgewogen und in Reinstwasser gelöst. Die pH-Werteinstellung erfolgte mittels Eisessig. Der wässrige Teil des Eluenten der HILIC-Messungen mit Modifizieranteil wurde analog angesetzt und anschließend gravimetrisch um den ACN-Anteil ergänzt.

### *Analytlösungen*

Zunächst wurden Stammlösungen der Konzentration  $1000 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$  gravimetrisch erstellt, welche anschließend auf die gewünschte Konzentration verdünnt wurden. Für die Analyten der HILIC-Messungen erfolgte die Verdünnung auf eine Lösung aus Wasser und Acetonitril im Verhältnis 1:1 (v/v). Die Analytlösungen der Kationen- und Anionenmessungen wurden in Reinstwasser angesetzt.

### *Auswertung der Daten*

Die Bruttoretentionszeiten der Analyten wurden anhand der zugehörigen Signalmaxima der Chromatogramme auslesen. Die Signalzuordnung der Analyten erfolgte aufgrund der Masse-zu-Ladungsverhältnisse im Falle der Kationen und organischen Analyten sowie aufgrund von Einzelbestimmungen im Falle der Anionen. Die Totzeiten der untersuchten Säulen wurden über die *minor pertubation method* bestimmt.

Die Bodenzahlen wurden mittels Gleichung 9 bestimmt und die Asymmetriefaktoren unter Verwendung der Gleichung 7.

## 9. Literaturverzeichnis

- [1] Meinungsforschungsinstitut dimap. *Meinungen zum Klimaschutz*. **2019**.
- [2] Jedicke, E. *Erkenntnis aus der Bayern-Wahl: Naturschutz zweitwichtigstes Thema zur Wahlentscheidung*. Naturschutz und Landschaftsplan. **2018**, 50, 403.
- [3] Council of the EU. *Einwandfreies und sauberes Trinkwasser: Rat billigt vorläufige Einigung zu aktualisierten Qualitätsstandards*. **2020**, 59.
- [4] Kostopoulou, M. & Nikolaou, A. *Analytical problems and the need for sample preparation in the determination of pharmaceuticals and their metabolites in aqueous environmental matrices*. Trends Anal. Chem. **2008**, 27, 1023–1035.
- [5] Stróżyńska, M. & Schuhen, K. *Methodenvergleich Wasseranalytik*. **2018**.
- [6] Robinson, I., Junqua, G., Van Coillie, R. & Thomas, O. *Trends in the detection of pharmaceutical products, and their impact and mitigation in water and wastewater in North America*. Anal. Bioanal. Chem. **2007**, 387, 1143–1151.
- [7] Ettre, L. S. *Nomenclature for chromatography*. Pure Appl. Chem. **1993**, 65, 819–872.
- [8] Irgum, K. & Hemström, P. *Review Hydrophilic interaction chromatography*. J. Sep. Sci. **2006**, 29, 1784–1821.
- [9] Eith, C., Kolb, M., Seubert, A. & Viehweger (Hrsg.), K. H. *Praktikum der Ionenchromatographie*. **2003**.
- [10] Cook, H. A., Dicinoski, G. W. & Haddad, P. R. *Mechanistic studies on the separation of cations in zwitterionic ion chromatography*. J. Chromatogr. A **2003**, 997, 13–20.
- [11] Cook, H. A., Hu, W., Fritz, J. S. & Haddad, P. R. *A mechanism of separation in electrostatic ion chromatography*. Anal. Chem. **2001**, 73, 3022–3027.
- [12] Fritz, J. S. *Factors affecting selectivity in ion chromatography*. J. Chromatogr. A **2005**, 1085, 8–17.

- [13] Rasheed, A. S. & Seubert, A. *Influence of Capacity on the Retention and Selectivity of Inorganic Ions Separation Over a Homologous Series of Sulfobetaine Based Stationary Phases in Zwitterionic Ion Chromatography*. Curr. Chromatogr. **2016**, 3, 4–11.
- [14] Noga, S. *Hydrophilic interaction liquid chromatography ( HILIC ) — a powerful separation technique*. Anal. Bioanal. Chem. **2012**, 402, 231–247.
- [15] Schuster, G. & Lindner, W. *Comparative characterization of hydrophilic interaction liquid chromatography columns by linear solvation energy relationships*. J. Chromatogr. A **2013**, 1273, 73–94.
- [16] Hu, W. *Studies on Behaviors of Interactions between Zwitterionic Surfactants and Inorganic Ions by Using an Ion Chromatographic Technique*. Langmuir **1999**, 15, 7168–7171.
- [17] Sonnenschein, L. *Dissertation: Synthese und Charakterisierung neuer zwitterionischer stationärer Phasen für die Zwitterionenchromatographie und die ZIC-HILIC*. Philipps-Universität Marburg, **2010**.
- [18] Grünberg, C. & Teiz, A. *Praktikumsbericht: Radikalische Atom Transfer Polymerisation (ATRP) zwitterionischer Monomere und deren Einsatz als Trennsäule für die zwitterionische hydrophile Interaktionschromatographie (ZIC-HILIC)*. Philipps-Universität Marburg, **2013**.
- [19] Teiz, A., Lungfiel, K. & Seubert, A. *Trennung anorganischer Anionen mit suppressierter Leitfähigkeitsdetektion auf zwitterionischen Austauschermaterialien*. 7th Conference on ion analysis, **2013**.
- [20] Kaltz, A. *Dissertation: Herstellung pfropfpolymerisierter Ionenaustauscher mit Aufklärung des Reaktionsmechanismus*. Philipps-Universität Marburg, **2017**.
- [21] Sonnenschein, L. & Seubert, A. *Separation of  $\alpha$ -amino acids using a series of zwitterionic sulfobetaine exchangers*. J. Chromatogr. Sci. **2011**, 49, 589–595.
- [22] Sonnenschein, L. & Seubert, A. *Synthesis of a series of monomeric styrene sulfobetaine precursors*. Tetrahedron Lett. **2011**, 52, 1101–1104.

- [23] Rasheed, A. S. *Dissertation: Influence of capacity on the retention characteristics in Zwitter Ion Chromatography (ZIC) and ZIC-Hydrophilic Interaction Chromatography (HILIC) on four different sulfobetaine stationary phases*. Philipps-Universität Marburg, **2014**.
- [24] Farradane, J. *History of Chromatography*. Nature **1951**, 167, 120.
- [25] Tswett, M. *Adsorptionsanalyse und chromatographische Methode. Anwendung auf die Chemie des Chlorophylls*. Ber. Dtsch. Bot. Ges. **1906**, 24, 384–393.
- [26] Kaliszan, R. *QSRR: Quantitative structure-(chromatographic) retention relationships*. Chem. Rev. **2007**, 107, 3212–3246.
- [27] Michaelis, A. F., Cornish, D. W. & Vivileccia, R. *High Pressure Liquid Chromatography*. J. Pharm. Sci. **1973**, 62, 1399–1416.
- [28] Snyder, L. R. *Maximum Resolution per Unit Time in Liquid-Solid Adsorption Chromatography: Separation on Columns vs. Thin Layers*. Anal. Chem. **1967**, 39, 705–709.
- [29] Snyder, L. R. & D. L. Saunders. *Resolution in thin-layer chromatography with solvent oder adsorbent programming*. J. Chromatogr. **1969**, 44, 1–13.
- [30] Schmidt, D. *Masterarbeit: Untersuchungen zum Retentionsmechanismus kationischer Verbindungen auf zwitterionischen stationären Phasen*. Philipps-Universität Marburg, **2015**.
- [31] Šlais, K. & Krejčí, M. *Vacant peaks in liquid chromatography*. J. Chromatogr. A **1974**, 91, 161–166.
- [32] Peters, W. A. *The Efficiency and Capacity of Fractionating Columns*. J. Ind. Eng. Chem. **1922**, 14, 476–479.
- [33] Martin, A. J. P. & Synge, R. L. M. *A new form of chromatogram employing two liquid phases*. Biochem. J. **1941**, 35, 1358–1368.
- [34] Foley, J. P. & Dorsey, J. G. *Equations for Calculation of Chromatographic Figures of Merit for Ideal and Skewed Peaks*. Anal. Chem. **1983**, 55, 730–737.



- [35] Metrohm AG. *MagIC Net 3.2 - Handbuch*. **2017**.
- [36] van Deemter, J. J., Zuiderweg, F. J. & Klinkenberg, A. *Longitudinal diffusion and resistance to mass transfer as causes of nonideality in chromatography*. Chem. Eng. Sci. **1995**, 50, 3869–3882.
- [37] Weiß, J. *Ionenchromatographie*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1991**.
- [38] Small, H., Stevens, T. S. & Bauman, W. C. *Novel ion exchange chromatographic method using conductimetric detection*. Anal. Chem. **1975**, 47, 1801–1809.
- [39] Fritz, J. S. & Gjerde, D. T. *Ion Chromatography*. Huethig Verlag, Heidelberg, **1982**.
- [40] Fritz, J. S. & Gjerde, D. T. *Discovery and early development of non-suppressed ion chromatography*. J. Chromatogr. Sci. **2010**, 48, 525–532.
- [41] Pohl, C. A., Stillian, J. R. & Jackson, P. E. *Factors controlling ion-exchange selectivity in suppressed ion chromatography*. J. Chromatogr. A **1997**, 789, 29–41.
- [42] Weiss, J. & Jensen, D. *Modern stationary phases for ion chromatography*. Anal. Bioanal. Chem. **2003**, 375, 81–98.
- [43] Jensen, D. & Thermo Fisher Scientific. *Grundlagen der Ionenchromatographie*. Thermo Fisher Scientific GmbH, Dreieich, **2013**.
- [44] Lamb, J. D. & Smith, R. G. *Application of macrocyclic ligands to ion chromatography*. J. Chromatogr. A **1991**, 546, 73–88.
- [45] Kolla, P., Köhler, J. & Schomburg, G. *Polymer-coated cation-exchange stationary phases on the basis of silica*. Chromatographia **1987**, 23, 465–472.
- [46] Haddad, P. R. & Jackson, P. *Ion Chromatography*. Elsevier Science, **1990**.
- [47] Iskandarani, Z. & Pietrzyk, D. J. *Ion Interaction Chromatography of Inorganic Anions on a Poly(styrene-divinylbenzene) Adsorbent in the Presence of Tetraalkylammonium Salts*. Anal. Chem. **1982**, 54, 2427–2431.

- [48] Iskandarani, Z. & Pietrzyk, D. J. *Ion Interaction Chromatography of Organic Anions on a Poly(styrene-divinylbenzene) Adsorbent in the Presence of Tetraalkylammonium Salts*. Anal. Chem. **1982**, 54, 1065–1071.
- [49] Fritz, J. S. *Principles and applications of ion-exclusion chromatography*. J. Chromatogr. A **1991**, 546, 111–118.
- [50] Muller, P. *Glossary of terms used in physical organic chemistry*. Pure Appl. Chem **1994**, 66, 1077–1184.
- [51] Moss, G. P., Smith, P. A. S. & Tavernier, D. *Glossary of class names of organic compounds and reactive intermediates based on structure (IUPAC recommendations 1995)*. Pure Appl. Chem. **1995**, 67, 1307–1375.
- [52] Laschewsky, A. *Structures and synthesis of zwitterionic polymers*. Polymers **2014**, 6, 1544–1601.
- [53] Laughlin, R. G. *Fundamentals of the Zwitterionic Hydrophilic Group*. Langmuir **1991**, 7, 842–847.
- [54] Kudaibergenov, S., Jaeger, W. & Laschewsky, A. *Polymeric betaines: Synthesis, characterization, and application*. Adv. Polym. Sci. **2006**, 201, 157–224.
- [55] Hu, G., Parekar, S. S. & Emrick, T. *A facile approach to hydrophilic, reverse zwitterionic, choline phosphate polymers*. Polym. Chem. **2015**, 6, 525–530.
- [56] Ye, L. *et al.* *Physical Cross-Linking Starch-Based Zwitterionic Hydrogel Exhibiting Excellent Biocompatibility, Protein Resistance, and Biodegradability*. ACS Appl. Mater. Interfaces **2016**, 8, 15710–15723.
- [57] Ramireddy, R. R., Subrahmanyam, A. V. & Thayumanavan, S. *Zwitterionic Moieties from the Huisgen Reaction-A Case Study with Amphiphilic Dendritic Assemblies*. Chem. Eur. J. **2013**, 19, 16374–16381.
- [58] Glenn, K. M. & Lucy, C. A. *Stability of surfactant coated columns for ion chromatography*. Analyst **2008**, 133, 1581–1586.

- [59] Nesterenko, E. P., Nesterenko, P. N. & Paull, B. *Zwitterionic ion-exchangers in ion chromatography: A review of recent developments*. Anal. Chim. Acta **2009**, 652, 3–21.
- [60] Jiang, W. & Irgum, K. *Synthesis and Evaluation of polymer-Based Zwitterionic Stationary Phases for Separation of Ionic Species*. Anal. Chem. **2001**, 73, 1993–2003.
- [61] Stach, H. *Bewertung von Ionen-Austauschern unter bes. Berücksichtigung ihrer Austauschgeschwindigkeiten*. Angew. Chemie **1951**, 63, 263–267.
- [62] Knox, J. H. & Jurand, J. *Zwitterion-Pair Chromatography of Nucleotides and related Species*. J. Chromatogr. **1981**, 203, 85–92.
- [63] Yu, L. W., Floyd, T. R. & Hartwick, R. a. *The synthesis and characterization of chemically bonded silica-based zwitterion-exchangers for HPLC*. J. Chromatogr. Sci. **1986**, 24, 177–182.
- [64] Hu, W., Tao, H. & Haraguchi, H. *Electrostatic Ion Chromatography. 2. Partitioning Behaviors of Analyte Cations and Anions*. Anal. Chem. **1994**, 66, 2514–2520.
- [65] Hu, W., Takeuchi, T. & Haraguchi, H. *Electrostatic Ion Chromatography*. Anal. Chem. **1993**, 65, 2204–2208.
- [66] Hu, W., Hasebe, K., Tanaka, K. & Haddad, P. R. *Electrostatic ion chromatography of polarizable anions in saline waters with N-{2-[acetyl(3-sulfopropyl)amino]-ethyl}-N,N-dimethyldodecanaminium hydroxide(ammonium sulfobetaine-1) as the stationary phase and a dilute electrolytic solution as the mobile phase*. J. Chromatogr. A **1999**, 850, 161–166.
- [67] Hu, W. & Haddad, P. R. *Electrostatic ion chromatography*. Trends Anal. Chem. **1998**, 17, 73–79.
- [68] Okada, T. & Patil, J. M. *Ion Uptake by Zwitterionic Surfaces*. Langmuir **1998**, 14, 6241–6248.

- [69] Baryla, N. E. & Lucy, C. A. *Simultaneous separation of cationic and anionic proteins using zwitterionic surfactants in capillary electrophoresis*. Anal. Chem. **2000**, 72, 2280–2284.
- [70] Iso, K. & Okada, T. *Evaluation of electrostatic potential induced by anion-dominated partition into zwitterionic micelles and origin of selectivity in anion uptake*. Langmuir **2000**, 16, 9199–9204.
- [71] Umemura, T., Kamiya, S., Itoh, A., Chiba, K. & Haraguchi, H. *Evaluation of sulfobetaine-type zwitterionic stationary phases for ion chromatographic separation using water as a mobile phase*. Anal. Chim. Acta **1997**, 349, 231–238.
- [72] Hu, W., Haddad, P. R., Hasebe, K., Cook, H. A. & Fritz, J. S. *Analysis of inorganic anions by electrostatic ion chromatography using zwitterionic / cationic mixed micelles as the stationary phase*. Fresenius J. Anal. Chem. **2000**, 641–644.
- [73] Guo, Y. & Gaiki, S. *Retention behavior of small polar compounds on polar stationary phases in hydrophilic interaction chromatography*. J. Chromatogr. A **2005**, 1074, 71–80.
- [74] Jiang, W. & Irgum, K. *Covalently bonded polymeric zwitterionic stationary phase for simultaneous separation of inorganic cations and anions*. Anal. Chem. **1999**, 71, 333–344.
- [75] Nesterenko, E. P., Nesterenko, P. N. & Paull, B. *Anion-exchange chromatography on short reversed-phase columns modified with amphoteric (N-dodecyl-N,N-dimethylammonio)alcanoates*. J. Chromatogr. A **2008**, 1178, 60–70.
- [76] Alpert, A. J. *Hydrophilic-Interaction Chromatography for the Separation of Peptides, Nucleic Acids and other polar Compounds*. J. Chromatogr. **1990**, 499, 177–196.
- [77] Guo, Y. & Gaiki, S. *Retention and selectivity of stationary phases for hydrophilic interaction chromatography*. J. Chromatogr. A **2011**, 1218, 5920–5938.
- [78] Dinh, N. P., Jonsson, T. & Irgum, K. *Probing the interaction mode in hydrophilic interaction chromatography*. J. Chromatogr. A **2011**, 1218, 5880–5891.

- [79] Dousa, M., Gibala, P. & Nov, L. *Retention behavior of a homologous series and positional isomers of aliphatic amino acids in hydrophilic interaction chromatography*. J. Sep. Sci. **2014**, 37, 739–747.
- [80] Wu, Z., Liu, J., Shi, H. & Marriott, P. J. *The retention behaviour of amino acids in hydrophilic interaction liquid chromatography on zwitterionic stationary phases*. J. Sep. Sci. **2013**, 36, 2217–2222.
- [81] Bij, K. E., Horváth, C., Melander, W. R. & Nahum, A. *Surface Silanols in silica-bonded hydrocarbonaceous stationary Phases*. J. Chromatogr. **1981**, 203, 65–84.
- [82] Bard, B., Carrupt, P. A. & Martel, S. *Lipophilicity of basic drugs measured by hydrophilic interaction chromatography*. J. Med. Chem. **2009**, 52, 3416–3419.
- [83] Thermo-Scientific. *HILIC Separations Technical Guide*. **2014**.
- [84] Macherey-Nagel. *Nucleodur® Hilic Nucleoshell Hilic*.  
<https://www.mn-net.com/media/pdf/e5/23/e2/instructions-nucleodur-rp-hplc-columns.pdf> 29.10.2020.
- [85] Merck Millipore. *SeQuant® ZIC®-HILIC HPLC Columns*.  
[https://www.merckmillipore.com/DE/de/products/analytcs-sample-prep/chromatography-for-analysis/analytical-hplc/sequant-zic-hilic-hplc-columns/sequant-zic-hilic/g0mb.qB.kYoAAAE\\_wOd3.Lxi,nav](https://www.merckmillipore.com/DE/de/products/analytcs-sample-prep/chromatography-for-analysis/analytical-hplc/sequant-zic-hilic-hplc-columns/sequant-zic-hilic/g0mb.qB.kYoAAAE_wOd3.Lxi,nav) 29.10.2020.
- [86] Merck Millipore. *SeQuant® ZIC®-pHILIC Polymeric HPLC Columns*.  
[https://www.merckmillipore.com/DE/de/products/analytcs-sample-prep/chromatography-for-analysis/analytical-hplc/sequant-zic-hilic-hplc-columns/sequant-zic-philic-polymeric/aP6b.qB.Q4oAAAE\\_QfJ3.Lxi,nav](https://www.merckmillipore.com/DE/de/products/analytcs-sample-prep/chromatography-for-analysis/analytical-hplc/sequant-zic-hilic-hplc-columns/sequant-zic-philic-polymeric/aP6b.qB.Q4oAAAE_QfJ3.Lxi,nav) 29.10.2020.
- [87] Merck Millipore. *ZIC®-cHILIC HPLC and LC-MS Columns*.  
[https://www.merckmillipore.com/DE/de/products/analytcs-sample-prep/chromatography-for-analysis/analytical-hplc/sequant-zic-hilic-hplc-columns/sequant-zic-hilic/KFeb.qB..CsAAAE\\_RJ3.Lxj,nav?ReferrerURL=https%3A%2F%2Fwww.google.com%2F](https://www.merckmillipore.com/DE/de/products/analytcs-sample-prep/chromatography-for-analysis/analytical-hplc/sequant-zic-hilic-hplc-columns/sequant-zic-hilic/KFeb.qB..CsAAAE_RJ3.Lxj,nav?ReferrerURL=https%3A%2F%2Fwww.google.com%2F) 29.10.2020.

- [88] Merck Millipore. *SeQuant ZIC-HILIC*. **2012**.
- [89] osaka soda. *PC HILIC User's manuel*.  
[https://sub.osaka-soda.co.jp/HPLC/e/column/ph\\_manual.html](https://sub.osaka-soda.co.jp/HPLC/e/column/ph_manual.html) 29.10.2020.
- [90] SIELC Technologies. *Obelisc™ HPLC Columns - Liquid Separation Cell Technology Introduction*.  
[https://www.sielc.com/wp-content/uploads/2015/11/SIELC\\_Obelisc\\_Intro.pdf](https://www.sielc.com/wp-content/uploads/2015/11/SIELC_Obelisc_Intro.pdf)  
29.10.2020.
- [91] HILICON. *iHILIC*.  
<https://www.hilicon.com/ihilic/> 22.10.2020.
- [92] DiChrom. *HILICON-iHILIC Fusion(+)*.  
<https://www.dichrom.com/produkte/hilicon/ihilic-fusion-1/> 22.10.2020.
- [93] DiChrom. *HILICON-iHILIC Fusion*.  
<https://www.dichrom.com/produkte/hilicon/ihilic-fusion/> 22.10.2020.
- [94] Matyjaszewski, K. & Xia, J. *Atom Transfer Radical Polymerization*. Chem. Rev. **2001**, 101, 2921–2990.
- [95] Matyjaszewski, K. *From Atom Transfer Radical Addition to Atom Transfer Radical Polymerization*. Curr. Org. Chem. **2002**, 6, 67–82.
- [96] Szwarc, M. *Living and Dormant Polymers: A Critical Review*. **1981**, 1956, 1–15.
- [97] Matyjaszewski, K. & Spanswick, J. *Controlled/living radical polymerization*. Mater. Today **2005**, 8, 26–33.
- [98] Wang, J.-S. & Matyjaszewski, K. *Controlled/"Living" Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization in the Presence of Transition-Metal Complexes*. J. Am. Chem. Soc. **1995**, 117, 5614–5615.
- [99] Matyjaszewski, K. & Tsarevsky, N. V. *Macromolecular engineering by atom transfer radical polymerization*. J. Am. Chem. Soc. **2014**, 136, 6513–6533.

- [100] Matyjaszewski, K. *Overview : Fundamentals of Controlled / Living Radical Polymerization*. in *Controlled Radical Polymerization* American Chemical Society, Washington DC, **1998**, 2–30.
- [101] Matyjaszewski, K. *Controlled radical polymerization*. Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. **1996**, *1*, 769–776.
- [102] Matyjaszewski, K., Gaynor, S., Greszta, D., Mardare, D. & Shigemoto, T. *‘Living’ and controlled radical polymerization*. J. Phys. Org. Chem. **1995**, *8*, 306–315.
- [103] Greszta, D., Mardare, D. & Matyjaszewski, K. *“Living” Radical Polymerization. I. Possibilities and Limitations*. Macromolecules **1994**, *27*, 638–644.
- [104] Tang, W. & Matyjaszewski, K. *Effects of ligand structure on activation rate constants in ATRP*. Macromolecules **2006**, *39*, 4953–4959.
- [105] Pintauer, T., Reinöhl, U., Feth, M., Bertagnolli, H. & Matyjaszewski, K. *Extended x-ray absorption fine structure study of copper(I) and copper(II) complexes in atom transfer radical polymerization*. Eur. J. Inorg. Chem. **2003**, 2082–2094.
- [106] Tang, W. & Matyjaszewski, K. *Effects of initiator structure on activation rate constants in ATRP*. Macromolecules **2007**, *40*, 1858–1863.
- [107] COESSENS, V. & MATYJASZEWSKI, K. *Synthesis of Polymers With Amino End Groups By Atom Transfer Radical Polymerization*. J. Macromol. Sci. Part A **1999**, *36*, 811–826.
- [108] Fantin, M., Isse, A. A., Gennaro, A. & Matyjaszewski, K. *Understanding the Fundamentals of Aqueous ATRP and Defining Conditions for Better Control*. Macromolecules **2015**, *48*, 6862–6875.
- [109] Tomoaki, M. *et al.* *Surface modification of polypropylene molded sheets by means of surface-initiated atrp of methacrylates*. Polym. J. **2009**, *41*, 547–554.
- [110] Roos, S., Eisenberg, B. & Müller, M. *Method for producing a liquid polymer composition and the use of this composition*. **2001** WO 01/40317 A2.
- [111] Balk, S. *et al.* *Method for producing silyl-functionalized ABA triblock copolymers on the basis of (meth)acrylate*. **2009** WO 2009/144082 A1.

- [112] Camenzind, B. *et al.* *Polymers produced by atom transfer radical polymerisation technique with structurally modified terminal groups*. **2003** WO 03/095512 A1.
- [113] Matyjaszewski, K. *Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Current status and future perspectives*. *Macromolecules* **2012**, *45*, 4015–4039.
- [114] Kuppert, D. *et al.* *Dispersing agent and its use*. **2010** WO 2010/018044 A1.
- [115] Auschra, C., Eckstein, E., Zink, M.-O. & Mühlebach, A. *Pigment compositions with modified ATRP copolymer dispersants*. **2003** WO 03/046029 A1.
- [116] Ezzat, M. & Huang, C. J. *Zwitterionic polymer brush coatings with excellent anti-fog and anti-frost properties*. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 61695–61702.
- [117] Xiao, D. & Wirth, M. J. *Kinetics of Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization of Acrylamide on Silica*. *Macromolecules* **2002**, *35*, 2919–2925.
- [118] McCarthy, P. *et al.* *Nanoengineered analytical immobilized metal affinity chromatography stationary phase by atom transfer radical polymerization: Separation of synthetic prion peptides*. *Anal. Biochem.* **2007**, *366*, 1–8.
- [119] Jain, P., Baker, G. L. & Bruening, M. L. *Applications of Polymer Brushes in Protein Analysis and Purification*. *Annu. Rev. Anal. Chem.* **2009**, *2*, 387–408.
- [120] Unsal, E. *et al.* *Preparation of an ion-exchange chromatographic support by a ‘grafting from’ strategy based on atom transfer radical polymerization*. *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 5868–5875.
- [121] Wang, H., Dong, X. & Yang, M. *Development of separation materials using controlled/living radical polymerization*. *Trends Anal. Chem.* **2012**, *31*, 96–108.
- [122] Zhang, Z., Wu, Z. & Wirth, M. J. *Polyacrylamide brush layer for Hydrophilic Interaction Liquid Chromatography of intact glycoproteins*. *J. Chromatogr. A* **2013**, *1301*, 156–161.
- [123] Bo, C. M., Wang, C. & Wei, Y. M. *Preparation and evaluation of diblock copolymer-grafted silica by sequential surface initiated-atom transfer radical polymerization for reverse-phase/ion-exchange mixed-mode chromatography*. *J. Sep. Sci.* **2017**, *40*, 4700–4708.



- [124] Zatirakha, A. V., Smolenkov, A. D. & Shpigun, O. A. *Preparation and chromatographic performance of polymer-based anion exchangers for ion chromatography: A review*. Anal. Chim. Acta **2016**, 904, 33–50.
- [125] Schwellenbach, J. *et al.* *Controlling the polymer-nanolayer architecture on anion-exchange membrane adsorbers via surface-initiated atom transfer radical polymerization*. React. Funct. Polym. **2016**, 106, 32–42.
- [126] Kaltz, A. *Praktikumsbericht: Darstellung niederkapazitiver Trägermaterialien für die Anionenchromatographie mittels ATRP*. Philipps-Universität Marburg, **2012**.
- [127] Theis, V. *Dissertation: Herstellung und Charakterisierung pfropfpolymerisierter Anionenaustauscher für die Ionenaustauschchromatographie*. Philipps-Universität Marburg, **2011**.
- [128] Tütken, T. *Dissertation: Die Bedeutung der Knochenfrühdiagenese für die Erhaltungsfähigkeit in vivo erworbener Element- und Isotopenzusammensetzungen in fossilen Knochen*. Eberhard-Karls-Universität Tübingen, **2003**.
- [129] Smolne, S. & Buback, M. *Kinetic investigations of Cu-mediated ATRP in aqueous solution*. Macromol. Chem. Phys. **2015**, 216, 894–902.
- [130] Gadwal, I. *et al.* *Addressing the mid-point of polymer chains for multiple functionalization purposes through sequential thiol-epoxy ‘click’ and esterification reactions*. RSC Adv. **2017**, 7, 19439–19447.
- [131] Brückner, R. *Reaktionsmechanismen*. Elsevier GmbH, München, **2004**.
- [132] Tripp, J. *Persönliche Mitteilung*. **2018**.
- [133] Tsarevsky, N. V., Pintauer, T. & Matyjaszewski, K. *Deactivation efficiency and degree of control over polymerization in ATRP in protic solvents*. Macromolecules **2004**, 37, 9768–9778.
- [134] Schöniger, W. *Eine mikroanalytische Schnellbestimmung von Halogenen in organischen Substanzen*. Mikrochim. Acta **1955**, 43, 123–129.

- [135] Bartholin, M., Boissier, G. & Dubois, J. *Styrene-Divinylbenzene Copolymers*. Makromol. Chem **1981**, 2085, 2075–2085.
- [136] Matyjaszewski, K. *Inner Sphere and Outer Sphere Electron Transfer Reactions in Atom Transfer Radical Polymerization*. Macromol. Symp. **1998**, 134, 105–118.
- [137] Fantin, M., Isse, A. A., Matyjaszewski, K. & Gennaro, A. *ATRP in Water: Kinetic Analysis of Active and Super-Active Catalysts for Enhanced Polymerization Control*. Macromolecules **2017**, 50, 2696–2705.
- [138] Qiu, J. & Matyjaszewski, K. *Polymerization of substituted styrenes by atom transfer radical polymerization*. Macromolecules **1997**, 30, 5643–5648.
- [139] Xia, J., Gaynor, S. G. & Matyjaszewski, K. *Controlled/"living" radical polymerization. Atom transfer radical polymerization of acrylates at ambient temperature*. Macromolecules **1998**, 31, 5958–5959.
- [140] Guo, S. *et al.* *Surface charge control for zwitterionic polymer brushes: Tailoring surface properties to antifouling applications*. J. Colloid Interface Sci. **2015**, 452, 43–53.
- [141] Braunecker, W. A., Tsarevsky, N. V., Gennaro, A. & Matyjaszewski, K. *Thermodynamic components of the atom transfer radical polymerization equilibrium: Quantifying solvent effects*. Macromolecules **2009**, 42, 6348–6360.
- [142] Gödecke, P. *Dissertation: Sulfonsäurebasierte Ionenaustauscher für die Trennung einwertiger und zweiwertiger Kationen*. Philipps-Universität Marburg, **2008**.
- [143] Bohra, L. *Dissertation: Untersuchungen zur Hydrophilie und Selektivität polymerer stationärer Phasen für die Ionenaustauschchromatographie*. Philipps-Universität Marburg, **2020**.
- [144] Preston, A. J., Gallucci, J. C. & Paquette, L. A. *Synthesis and selected reactions of a bicyclic sultam having sulfur at the apex position*. J. Org. Chem. **2006**, 71, 6573–6578.

- [145] ECHA. *substance infocard: 1,3-propanesultone*.  
<https://echa.europa.eu/de/substance-information/-/substanceinfo/100.013.017>  
01.04.2020.
- [146] Armarego, W. L. & Chai, C. L. L. *Purification of Organic Chemicals*. Elsevier, **2009**.
- [147] Galin, M., Chapotonb, A. & Galin, J. *Dielectric Increments, Intercharge Distances and Conformation*. J. Chem. Soc. Perkin Trans. **1993**, 2, 545–553.
- [148] Nagayama, M., Okada, H., Mori, A. & Tomiyama, S. *Olefin sulfonates*. Kogyo Kagaku Zasshi **1969**, 72, 2248–2253.
- [149] Nilsson, T.  *$\delta$ -Valerosultone*. Sven. Kem. Tidskr. **1940**, 52, 324–325.
- [150] Roberts, D. W. & Williams, D. L. *Sultone chemistry*. Tetrahedron **1987**, 43, 1027–1062.
- [151] Kaltz, A. *Persönliche Mitteilung*. **2020**.
- [152] Slingsby, R. W. & Pohl, C. A. *Anion-exchange selectivity in latex-based columns for ion chromatography*. J. Chromatogr. A **1988**, 458, 241–253.
- [153] Levin, S. & Grushka, E. *System Peaks in Liquid Chromatography: Their Origin, Formation, and Importance*. Anal. Chem. **1986**, 58, 1602–1607.
- [154] Buszewski, B., Bocian, S. & Felinger, A. *Artifacts in liquid-phase separations-system, solvent, and impurity peaks*. Chem. Rev. **2012**, 112, 2629–2641.
- [155] Fornstedt, T., Zhong, G. & Guiochon, G. *Peak tailing and slow mass transfer kinetics in nonlinear chromatography*. J. Chromatogr. A **1996**, 742, 55–68.
- [156] Delgado, J. D. & Schlenoff, J. B. *Static and Dynamic Solution Behavior of a Polyzwitterion Using a Hofmeister Salt Series*. Macromolecules **2017**, 50, 4454–4464.
- [157] Leng, C. *et al.* *In situ probing of the surface hydration of zwitterionic polymer brushes: Structural and environmental effects*. J. Phys. Chem. C **2014**, 118, 15840–15845.

- [158] Hu, W., Hasebe, K., Tanaka, K. & Fritz, J. S. *Determination of total acidity and of divalent cations by ion chromatography with n-hexadecylphosphocholine as the stationary phase*. J. Chromatogr. A **2002**, 956, 139–145.
- [159] Klingenberg, A. & Seubert, A. *Sulfoacylated polystyrene-divinylbenzene copolymers as resins for cation chromatography. Influence of capacity on resin selectivity*. J. Chromatogr. A **1998**, 804, 63–68.
- [160] Lederer, M. *some Considerations on the ‘charge’ on a metal ion in Ion-Exchange Chromatography*. J. Chromatogr. **1988**, 4, 39–55.
- [161] Chevalier, Y. & Le Perchec, P. *Intercharge distance of flexible zwitterionic molecules in solution*. J. Phys. Chem. **1990**, 94, 1768–1774.
- [162] Weers, J. G. *et al. Effect of the Intramolecular Charge Separation Distance on the Solution Properties of Betaines and Sulfobetaines*. Langmuir **1991**, 7, 854–867.
- [163] Azzaroni, O., Brown, A. A. & Huck, W. T. S. *UCST wetting transitions of polyzwitterionic brushes driven by self-association*. Angew. Chemie - Int. Ed. **2006**, 45, 1770–1774.
- [164] Wang, T. *et al. Anion Specificity of Polyzwitterionic Brushes with Different Carbon Spacer Lengths and Its Application for Controlling Protein Adsorption*. Langmuir **2016**, 32, 2698–2707.
- [165] Wang, T., Wang, X., Long, Y., Liu, G. & Zhang, G. *Ion-specific conformational behavior of polyzwitterionic brushes: Exploiting it for protein adsorption/desorption control*. Langmuir **2013**, 29, 6588–6596.
- [166] Fulmer, G. R. *et al. NMR chemical shifts of trace impurities: Common laboratory solvents, organics, and gases in deuterated solvents relevant to the organometallic chemist*. Organometallics **2010**, 29, 2176–2179.
- [167] APEX3, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2018**.
- [168] SADABS, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2016**.

- [169] L. Krause, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke *Comparison of silver and molybdenum microfocus X-ray sources for single-crystal structure determination*. J. Appl. Crystallogr. **2015**, 48, 3–10.
- [170] G. M. Sheldrick *SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination*. Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv. **2015**, 71, 3–8.
- [171] G. M. Sheldrick *Crystal structure refinement with SHELXL*. Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem. **2015**, 71, 3–8.
- [172] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich *ShelXle: a Qt graphical user interface for SHELXL*. J. Appl. Crystallogr. **2011**, 44, 1281–1284.
- [173] Bradley, L. M., Springer, J. W., Delate, G. M. & Goodman, A. *Epoxidation of Geraniol: An Advanced Organic Experiment that illustrates Asymmetric Synthesis*. J. Chem. Educ. **1997**, 74, 1336–1338.
- [174] Cho, S.-D., Park, Y.-D., Kim, J.-J., Falck, J. R. & Yoon, Y.-J. *facile reduction of carboxylic acids, esters, acid chlorides, amides and nitriles to alcohols or amines using NaBH<sub>4</sub>/BF<sub>3</sub> Et<sub>2</sub>O*. Bull. Korean Chem. Soc. **2004**, 25, 407–409.



# **Erklärung**

Ich erkläre, dass eine Promotion noch an keiner anderen Hochschule als der Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie, versucht wurde.

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation

**Synthese und Charakterisierung neuer zwitterionischer stationärer Phasen  
unterschiedlicher Ladungsarchitektur  
zur Untersuchung des ZIC-Retentionsmechanismus**

selbstständig, ohne unerlaubte Hilfe Dritter angefertigt und andere als die in der Dissertation angegebenen Hilfsmittel nicht benutzt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder unveröffentlichten Schriften entnommen sind, habe ich als solche kenntlich gemacht. Dritte waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der Dissertation nicht beteiligt; insbesondere habe ich hierfür nicht die Hilfe eines Promotionsberaters in Anspruch genommen. Kein Teil dieser Arbeit ist in einem anderen Promotions- oder Habilitationsverfahren verwendet worden. Mit dem Einsatz von Software zur Erkennung von Plagiaten bin ich einverstanden.

Marburg, den 03.02.2021

---

Dorothee Nehles

